



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Profesional de Química

**“Síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo
cobre-selenio obtenidas mediante las técnicas de
microondas y mecano-síntesis”**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Elvis Mauricio JIMENEZ PEÑA

ASESOR

Aldo Javier GUZMÁN DUXTAN

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Jimenez, E. (2018). *“Síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo cobre-selenio obtenidas mediante las técnicas de microondas y mecano-síntesis”*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



129 pr A

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria - Calle Germán Amezaga 375 - Lima 1
"Año del Diálogo y la Reconciliación Nacional"
"Decenio de la Igualdad de Oportunidades para Mujeres y Hombres"

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Dr. NELSON JUVENAL TAPIA HUANAMBAL** (Presidente), el **Dr. JORGE REINALDO ANGULO CORNEJO** (Miembro) y el Quím. **ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la TESIS, titulada "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS TIPO COBRE-SELENIO OBTENIDAS MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE MICROONDAS Y MECANOSÍNTESIS", después de SUSTENTADA Y APROBADA la TESIS elaborado por el Bachiller en Química: ELVIS MAURICIO JIMÉNEZ PEÑA; para optar el TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

Nanoestructural?

DIECINUEVE


(LETRA)

19

(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 27 de agosto de 2018.


Dr. NELSON JUVENAL TAPIA HUANAMBAL
PRESIDENTE


Dr. JORGE REINALDO ANGULO CORNEJO
MIEMBRO


Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN
ASESOR


Mg. MARÍA NIEVES LINO PACHECO
DIRECTORA (e) DE LA E.P. DE QUÍMICA



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Por ser la generadora de jóvenes con posibilidades infinitas.

Al vicerrectorado de investigación y desarrollo (VRIP) por la subvención financiera de investigación del año 2017.

Al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (Innovate Perú) del Ministerio de la Producción que a través del financiamiento al proyecto No 357-PNICP-PIBA-2014 denominado, “Estudio y desarrollo de compósitos termoplásticos bactericidas para el sector de envases plásticos de uso comercial (PET - Polyethylene Glycol Terephthalate) conteniendo nanocobre y nanoplate. (Masterbatch de PET con nanocobre y nanoplate)” permitió la realización y ejecución de la presente tesis, así como las publicaciones generadas por esta investigación.

A mis padres Mauricio Jimenez Vilca y Janeth Mercedes Peña Villafranca por ser mis pilares y creer en mí, son el gran ejemplo de mi vida que me enseñaron desde niño a luchar en la vida a pesar de las adversidades así como perseverar, ser constante y surgir en medio de la nada.

Al Dr. Aldo Javier Guzmán Duxtan, por su orientación, enseñanza y apoyo que me ha brindado en todo el tramo de este trabajo y por incentivar me al gran mundo de la investigación.

A mis hermanos Jhon Jimenez Peña y Alisan Jimenez Peña por el apoyo y las palabras de aliento y la comprensión que siempre me brindaron.

A todos los integrantes del LQCNMIT jóvenes con grandes posibilidades y con un gran potencial por su compañerismo.

Tesis presentada a la Facultad de Química e Ing. Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, como parte de requisito para la obtención del título profesional de Químico.

Área de concentración:

Fisicoquímica

DEDICATORIA

A Dios creador del mundo y fuente del infinito conocimiento, a todos mis amigos y las personas que creyeron en mí.

Frases

“No lo intentes, Hazlo o no lo hagas pero no lo intentes.”

“El genio se hace con 1% de talento y un 99 % de trabajo.”

Albert Einstein

“El secreto de la genialidad es el de conservar el espíritu del niño hasta la vejez, lo cual quiere decir nunca perder el entusiasmo.”

Aldous Huxley

RESUMEN

En esta tesis, se han obtenido nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio por dos técnicas de síntesis. La primera consiste en la síntesis asistida por microondas (MW), el proceso se realizó en un horno microondas modificado para la síntesis, para ello a una solución de sulfito de sodio se le añadió selenio en polvo, esta mezcla fue sometida a radiación microondas al 40% formando así el selenosulfato de sodio para luego agregarle acetato de cobre manteniendo la proporción Cu:Se (1:1) mientras se sometía nuevamente a irradiación al 40%, obteniendo al finalizar un precipitado negro de seleniuro de cobre. Adicionalmente, se realizaron otros experimentos mediante la técnica microondas realizando cambios en la proporción Cu:Se para 2:1 y 3:2. La otra técnica consiste en la molienda mecánica o mecano-síntesis (MS) del cobre y selenio en polvo durante 1, 3, 6, 9 y 12 horas bajo atmosfera inerte saturada con argón, utilizando un molino de sistema vibratorio modelo SPEX 8000M. Durante la molienda mecánica los polvos de cobre y selenio son aplanados luego pasan procesos de fracturación y soldadura dando lugar a reacciones en estado sólido obteniendo seleniuro de cobre. Los productos obtenidos por ambas técnicas de síntesis fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX), espectrofotometría UV-Vis. A los difractogramas obtenidos se les realizó el refinamiento Rietveld utilizando el programa MAUD v2.33 para determinar la composición y porcentaje de cada fase concurrente en los productos. Empleando el programa OriginPro 2017 b9.4.0.220, las ecuaciones de Scherrer y Williamson-Hall se determinaron el diámetro promedio del cristalito así como también la microtensión inducida por la deformación cristalina. A partir de los espectros de fluorescencia de rayos X, el software DppMCA V 1.0.0.16 y PyMCA V 4.7.4 se realizaron análisis de deconvoluciones para confirmar la presencia del cobre, selenio y otros posibles metales. La banda de energía prohibida se obtuvo empleando las absorbancias y el ploteo de Tauc. Los resultados indican que se formaron las fases Cu_2Se , Cu_3Se_2 y $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$. El diámetro promedio del cristalito entre 8 y 83 nm, las microtensiones de 0.00105 a 0.01031 Pa, los defectos superficiales y la banda de energía prohibida directa entre 1 y 2eV, hacen del seleniuro de cobre un material de partida para fabricar células solares y materiales más complejos a través de dopados.

Palabras clave: microondas, mecano-síntesis, cobre, selenio.

ABSTRAC

In this thesis, nanostructures of copper-selenium-type compounds have been obtained by two synthesis techniques. The first consists of microwave-assisted synthesis (MW), the process was carried out in a microwave oven modified for synthesis, for this a sodium sulfite solution was added selenium powder, this mixture was subjected to microwave radiation 40% thus forming the sodium selenosulfate to then add copper acetate maintaining the Cu: Se ratio (1: 1) while again subjected to 40% irradiation, obtaining at the end a black precipitate of copper selenide. Additionally, other experiments were performed using the microwave technique making changes in the Cu: Se ratio for 2: 1 and 3: 2. The other technique consists in mechanically grinding or mecnanosynthesis (MS) of copper and selenium powder for 1, 3, 6, 9 and 12 hours under inert atmosphere saturated with argon, using a vibrating system mill model SPEX 8000M. During the mechanical grinding, the copper and selenium powders are flattened then pass fracturing and welding processes giving rise to reactions in solid state obtaining copper selenide. The products obtained by both synthesis techniques were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (FRX), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX), UV-spectrophotometry. Vis. To the diffractograms obtained, the Rietveld refinement was performed using the MAUD v2.33 program to determine the composition and percentage of each concurrent phase in the products. Using the OriginPro 2017 b9.4.0.220 program, the Scherrer and Williamson-Hall equations were used to determine the average diameter of the crystallite as well as the microtension induced by the crystalline deformation. From X-ray fluorescence spectrums, DppMCA V 1.0.0.16 and PyMCA V 4.7.4 software, deconvolution analyzes were performed to confirm the presence of copper, selenium and other possible metals. The banned energy band was obtained using Tauc absorbances and plotting. The results indicate that the Cu₂Se, Cu₃Se₂ and Cu_{1.8}Se phases were formed. The average diameter of the crystallite between 8 and 83 nm, the microtensions from 0.00105 to 0.01031 Pa, the surface defects and the band of direct forbidden energy between 1 and 2eV, make copper selenide a starting material to manufacture solar cells and more complex materials through doping.

Key words: microwave, mecnanosynthesis, copper, selenium.

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Absorbancia	A₀
Ácido ascórbico	AA
Acetato de cobre	Cu(Ac)₂
Acero inoxidable grado 316	SS316
Angulo de difracción 2 θ	xc
Anchura a media altura	w
Cobre	Cu
Diámetro promedio del cristalito	D
Difracción de Rayos X	DRX
Energía prohibida	Eg
Etanol	EtOH
Electronvoltio	eV
Etilenglicol	EG
Espectroscopia de Rayos X de Dispersión de Energía	EDX
Error debido al número atómico	Z
Error debido a la absorción de rayos X en la muestra	A
Error debido a la fluorescencia debido a otros rayos X generados en la muestra	F
Fullereno	C₆₀
Fluorescencia de Rayos X	FRX
Gigahertz	GHz
Kiloelectronvoltio	KeV
Mecanosíntesis	MS
Microondas	MW
Microscopia Electrónica de Barrido	MEB
Microscopia Electrónica de Transmisión	MET
Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo	MEBEC
Microtensión	ϵ

Nanopartículas	NPS
Nanoselenio	nanoSe⁰
Oxido de silicio	SiO₂
Oxido de titanio	TiO₂
Porcentaje en peso	P (%)
Potencial de reducción	E°
Politetrafluoroetileno	PTEF
Profundidad de penetración	D_p
Propilenglicol	PG
Revoluciones por minuto	RPM
Seleniuro de hidrogeno	H₂Se
Selenio	Se
Selenosulfato de sodio	Na₂SeSO₃
Sistema que mide la presión y temperatura	SGM
Sulfito de sodio	Na₂SO₃
Tamaño promedio de partículas	G
Toneladas métricas finas	TMF
Trietilenglicol	TEG
Ultravioleta visible	UV-Vis
Voltio	V

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Formas alotrópicas del selenio.

Tabla 2. Aleaciones del cobre.

Tabla 3. Semiconductores simples y compuestos.

Tabla 4. Constante dieléctrica (ϵ'), tangente de pérdida ($\tan \delta$), y pérdida dieléctrica (ϵ'') para solventes a 2450 MHz y temperatura ambiente.

Tabla 5. Propiedades de los diferentes medios de molienda.

Tabla 6. Lista y condiciones de los antecedentes.

Tabla 7. Características del medio de molienda.

Tabla 8. Parámetros obtenidos en el refinamiento de Rietveld de las muestras sintetizadas por las técnicas microondas y mecano-síntesis.

Tabla 9. Datos del pico (111).

Tabla 10. Datos del pico (200).

Tabla 11. Datos del pico (220).

Tabla 12. Datos del pico (311).

Tabla 13. Datos del pico (400).

Tabla 14. Datos del pico (331).

Tabla 15. Valores del ajuste lineal.

Tabla 16. Datos de los picos de la fase Cu_3Se_2 .

Tabla 17. Datos de los picos de la muestra CuSe (B).

Tabla 18. Datos de los picos de la muestra CuSe (C).

Tabla 19. Datos del pico (220).

Tabla 20. Parámetros de las muestras molidas a 1, 3, 6 y 12 horas.

Tabla 21. Parámetros de ajuste al histograma de la muestra Cu_2Se .

Tabla 22. Composición elemental de la muestra Cu_2Se sintetizada por mecano-síntesis.

Tabla 23. Parámetros de ajuste al histograma de la muestra CuSe (B).

Tabla 24. Composición elemental de la muestra CuSe (B).

Tabla 25. Valores de cada elemento.

Tabla 26. Energías de emisión de los metales en la muestra.

Tabla 27. Características del equipo.

Tabla 28. Cantidad de reactivos utilizados al inicio de la síntesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la conjugación de nanocristales tipo γ - Fe_2O_3 @ alendronato con la rodamina B para obtener nanopartículas con propiedades magneto-fluorescentes.

Figura 2. Vitral del Stained Glass Museum en Gran Bretaña.

Figura 3. Enfoque Top-Down y Bottom up.

Figura 4. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de diferentes formas de nanopartículas de oro. (A) Mezcla de nanoplacas (triangulares, hexagonales, pentágonos). (B) Nanoplacas triangulares. (C) Nanoplacas hexagonales. (D) Nanoplacas pentagonales. (E) Nanoplacas con forma de estrella.

Figura 5. Berzelianita de la mina de Bukov en la República Checa.

Figura 6. a) Anillo de 8 átomos de Se₈; b) Selenio rojo.

Figura 7. a) Cadena de átomos de selenio; b) Selenio gris.

Figura 8. Cobre nativo.

Figura 9. Diagrama de Pourbaix del cobre.

Figura 10. Ley de Moore, gráfica del tamaño respecto a los años desde 1950.

Figura 11. Primer transistor fabricado por Bardeen en 1947.

Figura 12. Huecos y electrones generados en el semiconductor silicio al paso del flujo de corriente.

Figura 13. Semiconductores tipos p y n.

Figura 14. Bandas de energía materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Figura 15. a) Representación de la zona extendida del modelo de electrones casi libre, en donde se muestran las tres zonas de Brillouin; b) forma simplificada de las bandas.

Figura 16. Estructuras cristalinas del seleniuro de cobre simuladas con el software Mercury versión 3.8. a) Fase tetragonal; b) Fase cubica; c) Fase Hexagonal.

Figura 17. Diagrama de fase del sistema Cu-Se.

Figura 18. Partes del horno microondas.

Figura 19. Vista interior de la cavidad del magnetrón.

Figura 20. Generación de energía en el magnetrón.

Figura 21. Espectro electromagnético.

Figura 22. a) Interacción de los iones con el campo eléctrico; b) Alineamiento de las moléculas polares siguiendo al campo eléctrico.

Figura 23. Propagación de la temperatura según el tipo de calentamiento.

Figura 24. Reacción de eliminación de Holfmanm realizada mediante el calentamiento selectivo.

Figura 25. Penetración de solventes comunes a 2.45 GHz.

Figura 26. International Nickel Company (INCO).

Figura 27. a) Esquema de molienda de un sistema vibrante; b) Molino de bolas modelo SPEX.

Figura 28. (a) Esquema de molienda del sistema planetario (deco-mill.en.alibaba.com); b) Molino de bolas planetario modelo Micro Mill Pulverisette 7.

Figura 29. Molino Attritor modelo CL-5.

Figura 30. Comparación de la eficacia de los sistemas de molienda.

Figura 31. Proceso de fusión y fractura.

Figura 32. Estructuras laminares al inicio de la molienda.

Figura 33. Imperfecciones en la estructura laminar.

Figura 34. Estructura laminar al término de la molienda.

Figura 35. Tubo convencional de rayos X.

Figura 36. Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico.

Figura 37. Esquema básico del equipo de microscopia electrónica de barrido (MEB).

Figura 38. Generación de la fluorescencia de rayos X.

Figura 39. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la corteza mineral del camarón ciego.

Figura 40. a) Molino de sistema vibratorio SPEX 8000M; b) Motor y brazo mecánico; c) Cámara de guantes; d) Cilindros para gases.

Figura 41. a) Microondas modificado; b) refrigerante Allihn.

Figura 42. Equipo ultrasonido.

Figura 43. Contenedor cilíndrico.

Figura 44. Bolas de acero.

Figura 45. Balón de base plana.

Figura 46. Embudo Schlenk.

Figura 47. Polvos de cobre.

Figura 48. Solución de acetato de cobre.

Figura 49. Selenio.

Figura 50. Sulfito de sodio.

Figura 51. Diagrama de flujo para la técnica microondas.

Figura 52. Diagrama de flujo para la mecano-síntesis.

Figura 53. Diagrama de flujo para la determinación de la energía prohibida.

Figura 54. Selenosulfato de sodio.

Figura 55. Seleniuro de cobre.

Figura 56. a) Filtración en caliente; b) Aguas madres de seleniuro de cobre; c) Precipitado negro de seleniuro de cobre; d) seleniuro de cobre seco.

Figura 57. Muestras extraídas de seleniuro de cobre a diferentes tiempos.

Figura 58. Difractograma de Rayos X de la muestra CuSe (A).

Figura 59. Difractograma de Rayos X de la muestra CuSe (B).

Figura 60. Difractograma de Rayos X de la muestra CuSe (C).

Figura 61. a) Difractograma de Rayos X de la muestra CuSe (A) antes del tratamiento térmico; b) Difractograma de Rayos X después de 2 horas a 800°C.

Figura 62. Difractogramas de Rayos X de los polvos elementales antes y después de la molienda obtenidos en función del tiempo.

Figura 63. Difractograma de Rayos X con refinamiento de la muestra CuSe (A).

Figura 64. Difractograma de Rayos X con refinamiento de la muestra CuSe (B).

Figura 65. Difractograma de Rayos X con refinamiento de la muestra CuSe (C).

Figura 66. Difractograma de Rayos X con refinamiento de la fase Cu₂Se obtenida por mecano-síntesis.

Figura 67. Difractograma de Rayos X separados de la fase Cu₂Se (a) y la fase Cu₃Se₂ en (b).

Figura 68. Ajustes de los Picos de la fase Cu₂Se pertenecientes a los planos (111), (200) y (220).

Figura 69. Ajustes de los Picos de la fase Cu₂Se pertenecientes a los planos (311), (400) y (331).

Figura 70. Ploteo Williamson-Hall de la fase Cu_2Se .

Figura 71. Ploteo Williamson-Hall de la fase Cu_3Se_2 .

Figura 72. Ajuste del pico (220) a 1 hora de molienda.

Figura 73. Evolución del tamaño del cristalito y microtensión de las muestras molidas a 1, 3, 6 y 12 horas.

Figura 74. Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) del producto Cu_2Se obtenido por mecano-síntesis a diferentes magnificaciones a) 300X; b) 1600X; c) 2400X; d) 3000X; e) 12000X; f) vista superficial del área (d).

Figura 75. Histograma de distribución de tamaños en la muestra Cu_2Se .

Figura 76. Mapeo superficial empleando el software EDAX TEAM sobre 74 (d) de la muestra Cu_2Se .

Figura 77. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 1 al Cu_2Se .

Figura 78. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 2 al Cu_2Se .

Figura 79. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 3 al Cu_2Se .

Figura 80. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona (d) al Cu_2Se .

Figura 81. Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de la muestra CuSe (B) a dos aumentos a) 300X; b) 2400X.

Figura 82 Imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) de la muestra CuSe (B) sobre la zona 4 a 2400X.

Figura 83. Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de otra zona de la muestra CuSe (B) a dos magnificaciones a) 300X y b) 2400X.

Figura 84. Histograma de distribución de tamaños en la muestra CuSe (B).

Figura 85. Mapeo superficial empleando el software EDAX TEAM en 81 (b) de la muestra CuSe (B).

Figura 86. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 1 al CuSe (B).

Figura 87. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 2 al CuSe (B).

Figura 88. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 3 al CuSe (B).

Figura 89. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 4 al CuSe (B).

Figura 90. Espectro UV-Vis de los polvos de selenio ultrasonificados a 1 y 2 horas.

Figura 91. Dispersiones del seleniuro de cobre a diferentes concentraciones. a) 3.89 mmol/L; b) 1.945 mmol/L; c) 0.972 mmol/L; d) 0.486 mmol/L; e) 0.243 mmol/L.

Figura 92. . Espectros UV-Vis de las dispersiones del CuSe (C).

Figura 93. Espectro UV-Vis de la muestra CuSe (C) correspondiente a la dispersión (e).

Figura 94. Ploteo de Tauc de la muestra CuSe (C).

Figura 95. Intercepción de la tangente para el cálculo de la energía de banda prohibida directa del CuSe (C).

Figura 96. Espectro UV-Vis de la muestra Cu₂Se sintetizada por mecano-síntesis.

Figura 97. Ploteo de Tauc de la muestra Cu₂Se.

Figura 98. Intercepción de la tangente para el cálculo de la energía de banda prohibida directa del Cu₂Se.

Figura 99. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la placa de acero inoxidable SS316.

Figura 100. Curva de calibración.

Figura 101. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) del tubo eppendorf.

Figura 102. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la muestra Cu₂Se utilizando el programa DppMCA.

Figura 103. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) completo del Cu₂Se utilizando el programa PyMca.

Figura 104. Determinación del cobre y selenio en la muestra Cu₂Se.

Figura 105. Determinación del aluminio.

Figura 106. Determinación del cromo.

Figura 107. Determinación del níquel.

Figura 108. Determinación del hierro.

Figura 109. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la muestra CuSe (A).

Figura 110. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la muestra CuSe (B).

Figura 111. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la muestra CuSe (C).

Figura 112. Análisis de la muestra de seleniuro de cobre entre los 6 y 13 KeV.

Figura 113. Energía de banda prohibida directa del anatase.

Figura 114. Ventana principal del Search Match.

Figura 115. Vista general del refinamiento en la ventana del software.

Figura 116. Separación de las fases para la muestra CuSe (A).

Figura 117. a) a) Imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) de los polvos de cobre con morfología esférica; b) Imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) del polvo de selenio con forma poliédrica regular.

Figura 118. Área número 70 de la muestra sintetizada por la técnica microonda (MW).

Figura 119. Área 56 de la muestra producida por mecano-síntesis.

Figura 120. Absorbancias registradas de la muestra CuSe (C) por vía microondas (MW) y la muestra Cu₂Se por mecano-síntesis (MS).

Figura 121. Difractograma de rayos X del pico (220) de la nanoestructura Cu₂Se sintetizada por mecano-síntesis.

Figura 122. Espectrómetro Genesys UV-VIS S10.

Figura 123. Equipo de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.

Figura 124. Difractómetro de rayos X para muestras de polvo cristalino Brucker.

Figura 125. Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta – 650.

Tabla de contenido

1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 OBJETIVOS.....	2
3 HIPOTESIS.....	3
4 FUNDAMENTO TEÓRICO ..	4
4.1 Introducción a la Nanotecnología.....	4
4.2 Coexistencia de las nanopartículas y el hombre.....	5
4.3 Enfoques para la síntesis de nanoestructuras..	7
4.4 Selenio	8
4.4.1 Fuentes naturales.....	8
4.4.2 Formas alotrópicas del selenio.....	9
4.5 Cobre	12
4.5.1 Propiedades y usos del cobre	12
4.6 Semiconductores.....	14
4.6.1 Semiconductores intrínsecos.....	16
4.6.2 Semiconductores extrínsecos.....	17
4.7 Teoría de bandas en solidos.....	17
4.8 Nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio.....	20
4.9 Sistema Cu-Se.....	20
4.10 Equipamiento microondas (MW).....	22
4.10.1 El horno microondas (MW).....	22
4.10.2 El magnetrón.....	22
4.11 Radiación microondas (MW).....	24
4.12 Proceso de calentamiento por microondas (MW).....	24
4.12.1 Comparación entre el calentamiento por microondas (MW) y convencional.....	25
4.12.2 Calentamiento selectivo por microondas (MW).....	26
4.12.3 Supercalentamiento.....	27
4.13 Propiedades dieléctricas.....	27

4.14 Microondas en los procesos químicos.....	29
4.15 Mecanosíntesis (MS).....	29
4.16 Equipos de molienda mecánica empleados en laboratorios.....	31
4.16.1 Molinos de sistema vibratorio.....	31
4.16.2 Molinos de sistema planetario.....	31
4.16.3 Molinos Attritor.....	32
4.17 Selección del medio de molienda.....	33
4.18 Principio de la mecano-síntesis (MS).....	34
4.19 Mecanismo de molienda.....	35
4.20 El método Rietveld.....	37
4.20.1 Funciones utilizadas en el refinamiento Rietveld.....	38
4.21 Método de Scherrer.....	40
4.22 Parcela de Williamson-Hall.....	40
4.23 Parcela de Tauc.....	41
4.24 Técnicas de Caracterización.....	42
4.24.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	42
4.24.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	43
4.24.3 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	44
4.24.4 Espectrofotometría UV-Vis.....	45
4.24.5 Espectrometría de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX).....	46
5. ANTECEDENTES	47
6 DISEÑO Y SÍNTESIS	55
6.1 Equipo de mecano-síntesis (MS).....	55
6.2 Equipo de microondas (MW).....	55
6.3 Equipo ultrasonido.....	54
7 PARTE EXPERIMENTAL.....	57
7.1 Equipos.....	57
7.2 Materiales.....	57

7.3 Reactivos.....	59
7.4 Metodología.....	60
7.4.1 Metodología para la síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio mediante técnica microonda (MW).....	60
7.4.2 Metodología para la síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio por mecano-síntesis (MS).....	60
7.4.3 Metodología para la determinación de la energía prohibida.....	60
7.5 Síntesis de nanoestructuras.....	63
7.5.1 Síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio mediante técnica microondas (MW).....	63
7.5.2 Síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio por mecano-síntesis (MS).....	64
8 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.....	67
9 CONCLUSIONES.....	108
10 RECOMENDACIONES.....	109
11 BIBLIOGRAFÍA.....	110
12 ANEXO.....	120

1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años las nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio han llamado mucho el interés de los investigadores debido a sus aplicaciones en convertidores termoeléctricos^[1], filtros ópticos^[2], dispositivos fotoelectrónicos de alta eficiencia^[3], superconductor iónico^[4], sensores de gas^[5], células solares^[6] y fotocatalizadores^[7] que degradan productos químicos peligrosos. El seleniuro de cobre es un material potencialmente alternativo para sustituir al silicio en dispositivos electrónicos y particularmente en células solares por poseer una banda de energía prohibida entre 1 y 2.3 eV, por lo tanto en nuestros laboratorios empleamos dos métodos asequibles para la obtención de nanoestructuras de compuestos cobre-selenio, como la síntesis por microondas que representa una técnica alternativa que proporciona la energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como el ahorro de tiempo, energía, rapidez y eficiencia que serían difíciles de conseguir por otros métodos convencionales^[8]. Además, esta es una técnica amigable con el medio ambiente y una alternativa que apoya el desarrollo de nuevas líneas de investigación. Por otra parte, tenemos la mecano-síntesis^[9] o molienda mecánica, es considerada como una técnica moderna, útil y versátil que ha permitido producir materiales en fases fuera del equilibrio termodinámico (sin la necesidad de recurrir a solventes químicos nocivos que perjudican el medio ambiente), tales como: aleaciones, soluciones sólidas extendidas y/o amorfas, fases nanovítreas y cuasicristales. En este trabajo se caracterizaron las nanoestructuras de seleniuro de cobre para determinar las fases estructurales, composición química y morfología. Además sus propiedades ópticas se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis y para determinar la banda de energía prohibida el ploteo de Tauc.

2 OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio mediante las técnicas de microondas y mecano-síntesis.

Objetivos específicos

Obtener una sola fase de seleniuro de cobre sin impurezas.

Determinar la banda de energía prohibida de la nanoestructura de seleniuro de cobre.

Caracterizar las nanoestructuras de los compuestos tipo cobre-selenio mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectrometría de rayos X por dispersión de energía (EDX) y espectrofotometría UV-Vis.

3 HIPOTESIS

La técnica microondas favorece la síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio sin impurezas, debido al uso de agente reductor que favorece la formación de los iones cobre y selenio en el medio de reacción, los iones selenio al tener un mayor potencial de reducción pierde sus electrones volviéndose Se^0 estas partículas iniciales se forman y comienzan a crecer, a su vez los iones cobre ganan los electrones y se vuelven Cu^0 los cuales quedan atrapados e incluidos en los diferentes espacios de la red cristalina del selenio formándose así diferentes fases de seleniuro de cobre.

4 FUNDAMENTO TEORICO

4.1 Introducción a la Nanotecnología

A lo largo de la historia frecuentemente el nacimiento de una nueva tecnología capaz de cambiar al mundo hace que esta se aleje de la realidad. Por ejemplo el descubrimiento de la electricidad durante el siglo XVIII originó la creencia de que la electricidad podría devolver la vida a los muertos, inspirando a Mary Shelley a escribir su novela Frankenstein en 1818^[10]. Por supuesto, la nanotecnología no podía ser la excepción ya que es uno de los pilares de la investigación moderna, prueba de ello es la tan mencionada plaga gris, término usado por primera vez por el pionero de la nanotecnología Eric Drexler en su libro Engines of Creation en, donde se menciona a los nanorobots que se autorreplican sin control y acaban devorando el planeta ^[11]. Ambos ejemplos son algunos de los tantos casos que se pueden mencionar sobre el impacto de la tecnología en las personas. En la actualidad la nanotecnología aun es un tema desconocido para muchos, hay una gran cantidad de diferentes opiniones sobre que exactamente es la nanotecnología mucha gente considera que el estudio de microestructuras de materiales utilizando microscopia electrónica así como crecimiento y caracterización de películas delgadas como nanotecnología^[12]. La administración de fármacos dentro de nanotubos de carbono ^[13] es considerada para muchas personas como nanotecnología.

En general la nanotecnología se puede entender como una tecnología de diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras y nanomateriales. Uno de los pioneros en el campo de la nanotecnología fue el ganador del premio nobel de Física en 1965 Richard Phillips Feynman quien fue un fantástico visionario de los grandes avances científicos que llegarían décadas después, Feynman es considerado como el padre de la nanotecnología debido a que inició la nanociencia a nivel teórico. Feynman el 26 de noviembre de 1959 durante la reunión anual de la sociedad física americana en el instituto de tecnología de california ofreció un visionario discurso^[14] There's Plenty of Room at the Bottom, donde propuso que podíamos desarrollar la manipulación individual de átomos para hacer estructuras pequeñas que tengan nuevas propiedades (Figura 1) ^[15], previo a la existencia de la litografía por haz de electrones que es utilizada hoy para hacer chips de silicio así como predijo la construcción de circuitos en la escala nanométrica que podría ser usado como elementos en ordenadores más potentes.

A pesar del discurso visionario de Feynman entre los años 1950 y 1960 solo hubo actividad experimental en pequeñas partículas metálicas mas no fue llamada nanotecnología. La palabra nanotecnología es relativamente nueva fue usada por primera vez por Norio Taniguchi ^[16] para describir los procesos de creación de semiconductores utilizando la técnicas de haz de iones enfocado, deposición de capas atómicas entre otros métodos en 1974. Sin embargo, no fue hasta 1980 con la aparición de métodos apropiados para la fabricación de nanoestructuras que ocurrió un incremento en la investigación, una técnica fue la laser ^[17] de alta energía con la cual se sintetizó el (C₆₀) en 1985.

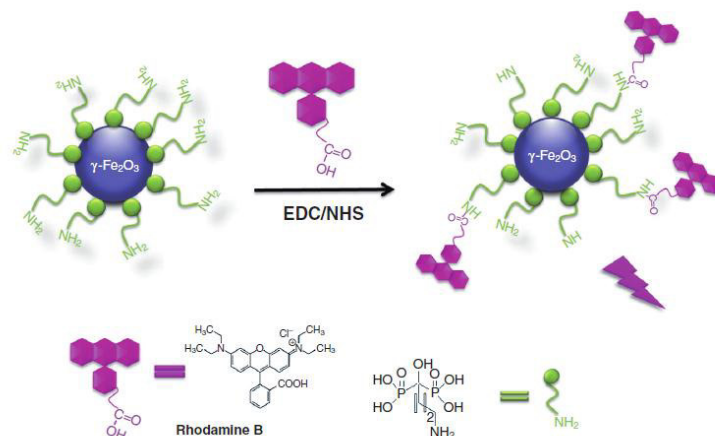


Figura 1. Esquema de la conjugación de nanocristales tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ alendronato con la rodamina B para obtener nanopartículas con propiedades magneto-fluorescentes. (F. Bertorelle y C. Wilhelm 2006).

El avance de la tecnología al desarrollar diferentes instrumentos como el microscopio de efecto túnel, microscopio de fuerza atómica y microscopio de efecto túnel proporcionaron nuevas herramientas para la caracterización y manipulación atómica de las nanoestructuras. La nanotecnología con el paso del tiempo está siendo aplicada al campo de la medicina ^[18], biotecnología ^[19], industrias petroleras ^[20], ciencias de los materiales ^[21], medio ambiente ^[22], en el sector energía ^[23] y será la llave para desarrollar nuevos mercados.

4.2 Coexistencia de las NPs y el hombre

Las NPs han existido en nuestro planeta por siglos, en la naturaleza se encuentran formando parte de las partículas de humo y en organismos vivos primitivos como las bacterias específicamente el espirilo *Magnetospirillum magnetotacticum* que produce NPs de magnetita ^[24]. El tamaño de las nanopartículas (NPs) se encuentra entre el rango de 1 y 100 nm. Al encontrarse en esas diminutas dimensiones presentan propiedades físicas y químicas diferentes a los materiales aglomerados de mayor tamaño ^[25], también pasaron desapercibidas ante los ojos de la humanidad, sin embargo el hombre ha hecho uso de estas desde tiempos inmemorables. La copa de Lycurgus es un ejemplo histórico de un tipo especial de vidrio conocido como dicróico, fabricado en torno al siglo VI a.c en Roma. A la luz del día la copa se torna verde y opaca pero cuando se ilumina dentro adquiere tonos rojos y translúcidos debido a las nanopartículas de oro y plata que contiene ^[26]. Los mayas y aztecas fabricaron por primera vez en el siglo IX el azul de maya que contenía índigo y NPs de óxidos metálicos de la atapulgitita, este pigmento azul y brillante resultó ser extremadamente resistente al paso del tiempo a las inclemencias climáticas e incluso a la mayor parte de disolventes químicos

[27]. Durante la edad media las nanopartículas (NPs) se encontraban dando los colores vivos (Figura 2) de los vidrios en las viejas catedrales europeas, con el transcurso del tiempo y desarrollo de instrumentos analíticos se descubrió la relación entre el color y el tamaño/forma de las nanopartículas [28].



Figura 2. Vitral del Stained Glass Museum en Gran Bretaña.
(www.stainedglassmuseum.com)

A partir del siglo XX se comenzó a desarrollar e innovar distintos métodos para producir nanopartículas a raíz de sus peculiares propiedades catalíticas [29], ópticas [30] y superficiales. Estas características han hecho que la industria comience a invertir en esta tecnología con potencial latente para el futuro, por ejemplo las nanopartículas (NPs) de carbón activado han

sido utilizadas en la fabricación de neumáticos de caucho y nanopartículas de SiO_2 y TiO_2 en pinturas ^[31].

4.3 Enfoques para la síntesis de nanoestructuras

Existen dos enfoques (Figura 3) para la síntesis de nanoestructuras denominados Top-Down (de arriba hacia abajo) y Bottom-up (de abajo hacia arriba). En el enfoque Top-Down ^[32] se parte de una pieza grande de material la cual mediante técnicas como la mecano-síntesis (MS) su tamaño es reducido. Otros ejemplos son la evaporación metálica ^[33], explosión de alambre ^[34] y litografía ^[35]. Por otro lado, el enfoque Bottom-up ^[36] consiste en procesos de autoensamblaje ya sea átomo por átomo, molécula por molécula para la construcción de supramoléculas y nanoestructuras.

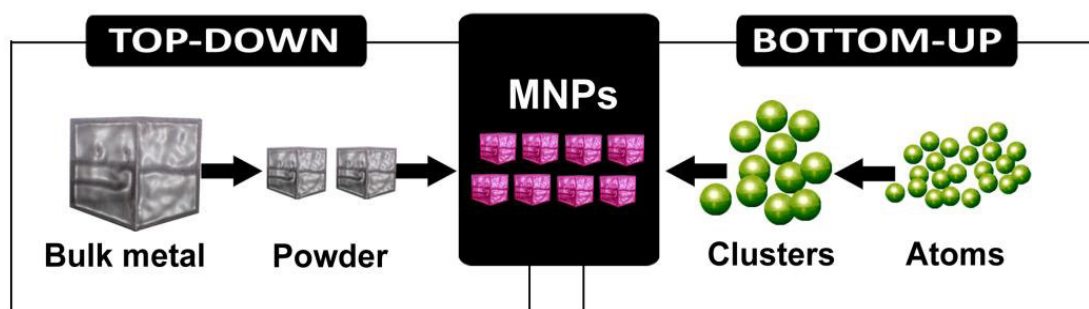


Figura 3. Enfoque Top-Down y Bottom up. (www.epmagazine.org)

Existe una gama amplia de métodos de síntesis que emplean el enfoque Top-Down, entre ellos se encuentran el método de reducción química ^[37], sol-gel ^[38], poliol ^[39], solvothermal ^[40], deposición química de vapor ^[41], descomposición termal ^[42] entre otros. Las nanoestructuras sintetizadas usando este último enfoque presentan una composición química más homogénea, reducida contaminación, menores defectos estructurales y se encuentran más cerca del estado de equilibrio termodinámico debido a la disminución de la energía libre de Gibbs, por lo tanto el enfoque Bottom-up es más utilizado y recurrente en la literatura de la nanotecnología ^[43]. La figura 4, muestra una variedad de las formas de nanopartículas (NPs) de oro ^[44] que son posibles de conseguir aplicando el enfoque Bottom-up debido al control de varios parámetros como la temperatura, agente reductor, tipo de solvente y tamaño de partícula del reactivo inicial.

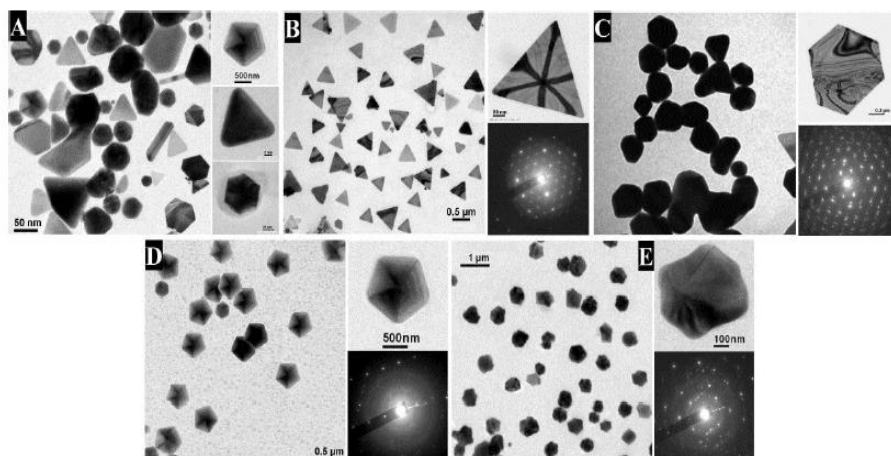


Figura 4 Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de diferentes formas de nanopartículas de oro. (A) Mezcla de nanoplacas (triangulares, hexagonales, pentágonos). (B) Nanoplacas triangulares. (C) Nanoplacas hexagonales. (C) Nanoplacas pentagonales. (D) Nanoplacas con forma de estrella. (S.A. Dahoumane 2017)

4.4 Selenio

A comienzos del siglo XVIII, en Suecia se estableció la fábrica de Gripsholm en la cual químicos notables como Johan Gottlieb Gahn, H.P. Eggertz y Jac. Berzelius estudiaban cuestiones técnicas con la producción de ácido sulfúrico y ácido nítrico. En Gripsholm al procesar la piritita de la mina Stora Kopparberg, los operarios observaron la aparición de un lodo rojizo confundiendo con arsénico en consecuencia estaba por prohibir el uso de la piritita de la mina ^[45]. Ante tal acontecimiento Berzelius analizó el lodo rojizo y los resultados apuntaron a la presencia de telurio sin embargo este elemento no se había encontrado con anterioridad en la mina por lo tanto realizó nuevamente los análisis en su laboratorio de Stockholm y concluyó que el lodo rojizo contenía un nuevo elemento al que llamó selenio (del griego selene, luna). Berzelius anunció por primera vez su descubrimiento enviándole una carta a J.S.C Schweigger el 27 de junio de 1818, la cual fue publicada el 9 de abril en la revista für Chemie und Physik, XXI, 342-344.

4.4.1 Fuentes naturales

El selenio ^[46] es un elemento escaso representa el 0.000 005 % en masa de la corteza terrestre, es un componente primario de los magmas intrusivos, extrusivos, gases volcánicos y se encuentra con frecuencia asociado en minerales como la Berzelianita (Figura 5). Este elemento es altamente reactivo se encuentra en la naturaleza formando óxidos, sales binarias con diferentes metales y se combina con el hidrógeno para formar $H_2Se_{(g)}$ el cual es un gas

incoloro, inflamable, con olor desagradable, y gran toxicidad ^[47]. El selenio también está en aguas subterráneas y superficiales cuyo nivel de concentración está en el rango de 0.06 a 400 µg/L. Existen 6 isótopos ^[48] estables del selenio con varios grados de abundancia: ⁷⁴Se (0.87%), ⁷⁶Se (9.02%), ⁷⁷Se (7.58%), ⁷⁸Se (23.52%), ⁸⁰Se (49.82%) y ⁸²Se (9.19%) y un isótopo de corta duración ⁷⁵Se.



Figura 5. Berzelianita de la mina de Bukov en la República Checa. (<http://www.foro-minerales.com>)

4.4.2 Formas alotrópicas del selenio

El selenio es un semiconductor que tiene un número atómico de 34, un peso atómico de 74.95 g/mol y ocupa un lugar en el VI grupo de la tabla periódica entre el metal telurio y el no metal azufre. Este calcógeno presenta formas alotrópicas ^[49] (compuestos que tienen la mismos elementos pero con diferentes estructuras y propiedades) como el selenio rojo monoclinico (Figura 6) que tiene una estructura cristalina conformada por 4 moléculas de Se₈ tipo corona en su celda unitaria y existe en tres formas las cuales son α-selenio, β-selenio y γ- selenio que tiene 8 moléculas de Se₈.

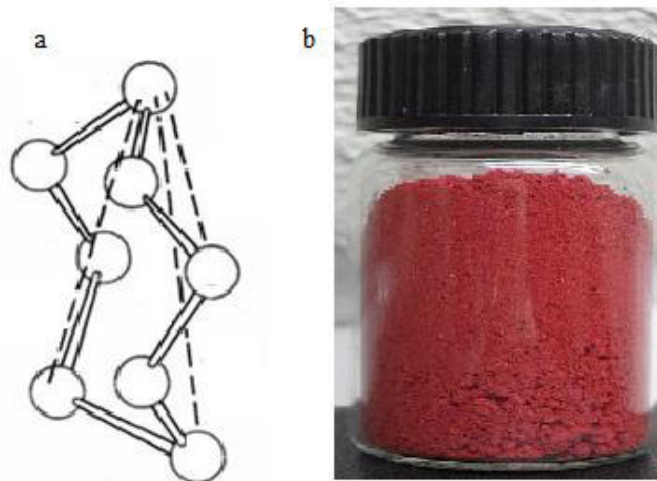


Figura 6. a) Anillo de 8 átomos de Se₈; b) Selenio rojo. (www.eltamiz.com)

El selenio gris hexagonal es la forma alotrópica más estable del selenio cuya estructura cristalina consiste en cadenas en espiral de átomos de selenio ordenados con configuración trans, como se muestra en la Figura 7. El selenio también se presenta en el sistema cristalino ortorrómbico, cubico, romboédrico y también se encuentra en el estado amorfo, el resumen de las formas alotrópicas y algunas de sus características se muestran en la tabla 1^[50].

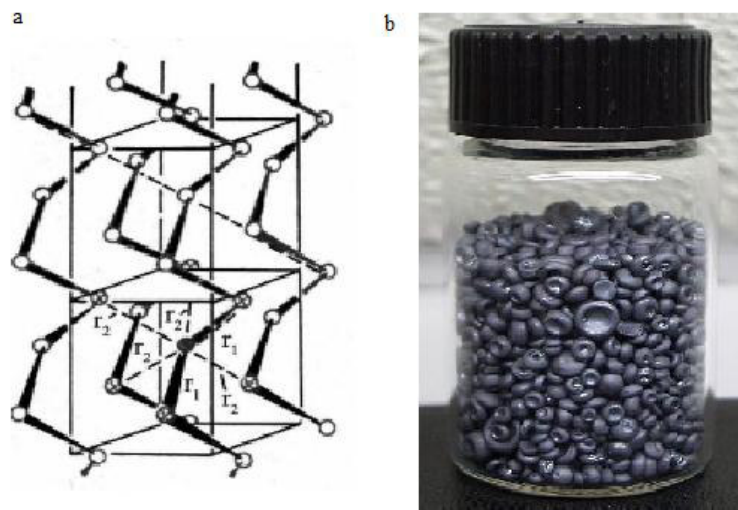


Figura 7. a) Cadena de átomos de selenio; b) Selenio gris. (www.eltamiz.com)

La excelente fotoconductividad del selenio así como tener mejores propiedades piezoeléctricas y termoelectricas han sido la razón por la cual es utilizado en muchas aplicaciones como celdas fotoeléctricas ^[51], pigmento en la manufactura de vidrios y cerámicas ^[52], rectificadores ^[53], sensores de presión ^[54].

Tabla 1. Formas alotrópicas del selenio. (V.S. Minaev 2005)

Nombre	Estado	Composición molecular	Longitud de enlace (Å)	Numero de coordinación	Temperatura de transformación °C
Trigonal	Cristalino	Cadenas espiral Se _n	2.37	2	Fusión 217-221
α - monoclinico		Anillos Se ₈	2.32	2	Transformación en trigonal 140-160
β- monoclinico		Anillos Se ₈	2.34	2	Transformación en trigonal 140-180
α- cubico		-	2.97	6	
β- cubico		-	2.48	4	
romboédrico		Anillos Se ₈	2.35	-	Transformación en trigonal 120-135
ortorrómbico		-	2.33	-	Transformación en trigonal 105
Rojo amorfo	Amorfo	Anillos	2.33	2.4	≈ T _{ambiente}
Negro amorfo		-	2.46	-	
Vítreo		Cadenas y anillos	-	2-2.2	Reblandecimiento
Fundido		-	-		

4.5 Cobre

El cobre fue uno de los primeros metales utilizados por el hombre, el primer uso de este metal fue como pieza de monedas alrededor del 6000 a.c. Los yacimientos de cobre están relacionados con rocas ultrabásicas constituidas por minerales (Figura 8) ricos en hierro y magnesio; se encuentra en masas bien visibles en cavidades de basaltos y conglomerados ^[55]. El descubrimiento del bronce al fundir el cobre con estaño permitió fabricar mejores herramientas que permitieron a la humanidad emerger de la edad de piedra a la edad de bronce aproximadamente en el 3000 a.c. Se han encontrado diversos objetos de cobre en las ruinas de varias civilizaciones antiguas, como los chinos, israelitas, fenicios y griegos. Los egipcios ^[56] fueron los primeros en realizar técnicas para la fundición y extracción del cobre la cual consistía en llenar los hornos de fundición del mineral de cobre, carbón, y el mineral de hierro para al final obtener cobre el cual era separado de la escoria. El desarrollo de la tecnología y técnicas para el uso de este metal, la gran variedad de aleaciones que forma y su abundancia hacen que hasta el día de hoy sea el tercer metal más comercial en el mundo siendo solo superado por el hierro y aluminio.



Figura 8. Cobre nativo. (www.reinomineral.eu)

4.5.1 Propiedades y usos del cobre

El cobre es un elemento abundante en la naturaleza ocupando el puesto 25 en la corteza terrestre, este elemento es dúctil, maleable, resistente a la corrosión tiene una alta conductividad eléctrica y térmica posee color rojizo también brillo metálico ^[57]. El cobre +2 denominado cúprico se encuentra en la mayoría de los compuestos en solución acuosa, casi todas las sales de cobre (II) son azules al disolverse en agua debido a la presencia del ion $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. El Cu^{2+} a menudo forma complejos que tienen forma cuadrada y presenta distorsiones de Jahn-Teller correspondientes para un ion d^9 octaédrico. El cobre (III) existe en compuestos diamagnéticos como $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]$ y $\text{K}[\text{CuO}_2]$, y el uso más importante es para superconductores de alta temperatura formando compuestos como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0.1$) ^[58]. El diagrama de Pourbaix ^[59] (Figura 9) muestra los campos de estabilidad de las diversas especies del cobre.

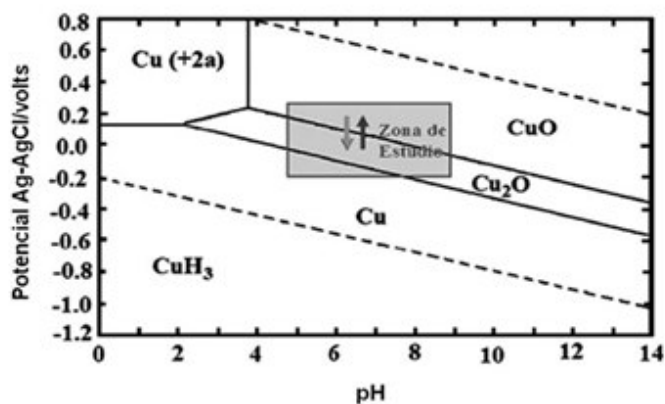


Figura 9. Diagrama de Pourbaix del cobre. (D.Y. Peña 2011)

El cobre es un material capaz de formar aleaciones con una gran variedad de metales, por ejemplo el latón, bronce, alpaca, cuproníqueles y cuproaluminios. La tabla 2, recopila los diferentes tipos de aleaciones del cobre clasificados según la UNS. El uso industrial del cobre es muy elevado, se emplea en tuberías, válvulas, monedas, radiadores, alambres, cables, fibras ópticas, sistemas inalámbricos, engranajes, turbinas, tuercas, tubos, soldaduras, generadores, transformadores, radiadores, frenos, cojinetes, calderería, y el numero sigue aumentando con el avance tecnológico ^[60].

Tabla 2. Aleaciones del cobre. (F.C. Campbell 2008)

Aleación	UNS N°.	Composición
Latón	C20500-C28580	Cu-Zn
Latón con plomo	C31200-C38590	Cu-Zn-Pb
Latón con estaño	C40400-C49080	Cu-Zn-Sn-Pb
Bronce fosforado	C50100-C52400	Cu-Sn-P
Bronce fosforado con plomo	C53200-C54800	Cu-Sn-Pb-P
Bronce de aluminio	C60600-C64400	Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn
Bronce de silicio	C64700-C66100	
Bronce de manganeso y bronce de manganeso con plomo	C86100-C86800	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb
Latón amarillo y amarillo plomo	C85200-C85800	Cu-Zn-Sn-Pb (57-74% Cu)
Latón rojo y rojo plomo	C83300-C85800	Cu-Zn-Sn-Pb (75-89% Cu)
Cobre-níquel	C96200-C96800	Cu-Ni-Fe
bronce estaño- níquel	C94700-C94900	Cu-Ni-Sn-Pb

La mayor aportación de cobre al mundo viene de Sudamérica en donde Chile ocupa el primer lugar con el 34% de la producción mundial. El Perú con un volumen de producción de 111,893 TMF en el año 2015, es el segundo productor de cobre en Latinoamérica y tercero en el mundo, mantiene similar ubicación como poseedor de reservas globales de este metal. Para los años siguientes se estima que la producción de cobre seguirá aumentando significativamente debido a la entrada en operaciones de nuevos proyectos.

4.6 Semiconductores

Los semiconductores son materiales que han sido utilizados desde el siglo XX debido a factores como la enorme reducción de tamaño, consumo de energía, costo y mayor durabilidad en comparación con otros materiales como los tubos electrónicos utilizados en la industria tradicional de aquellas épocas ^[61]. Los semiconductores tienen un amplio rango de aplicaciones en el campo de la electrónica como los termistores, transductores de presión, rectificadores, transistores, diodos emisores de luz, circuitos integrados y memorias ^[62]. Con el paso de las décadas el tamaño de estos dispositivos ha disminuido drásticamente tal cual predijo Gordon Moore cofundador de Intel, el cual enunció su ley en 1965 (Figura 10). Por ejemplo, la figura 11 muestra a la izquierda el primer transistor de contacto original de unos cuantos centímetros fabricado por Bardeen con sus colaboradores en AT&T Bell Lab.

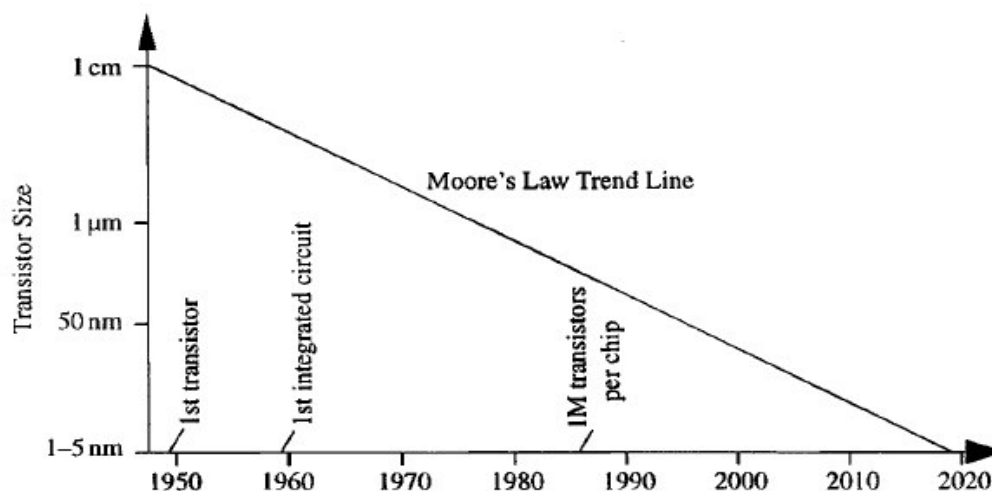


Figura 10. Ley de Moore, gráfica del tamaño respecto a los años desde 1950.
(<http://slideplayer.es/slide/2261252/>)

Los semiconductores tienen propiedades intermedias entre los metales y aislante, la mayoría de semiconductores utilizados en aplicaciones electrónicas están hechos de materiales

cristalinos porque la resistividad y movilidad de la carga eléctrica dependen de cómo los átomos se encuentran ordenados en las redes cristalinas. Existen semiconductores simples los cuales son elementos de la tabla periódica donde el más utilizado en aplicaciones electrónicas es el silicio debido a su abundancia en la tierra. Además el interés en los semiconductores compuestos que están conformados por elementos de diferentes grupos ha aumentado por aplicaciones en optoelectrónica y dispositivos de alta velocidad ^[63]. La tabla 3, muestra los principales semiconductores simples y compuestos que son utilizados actualmente en la electrónica.

Entre las características más resaltantes de los semiconductores se encuentra la dependencia lineal de la conductividad y temperatura, es decir, al incrementar la temperatura la conductividad se incrementa caso contrario que ocurre en los metales donde su conductividad disminuye al incrementar la temperatura. Otro importante parámetro que con frecuencia determina el rango de aplicaciones de los semiconductores es la energía de banda prohibida ^[64] la cual es la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado base a un estado libre que le permita participar en la conducción, para los semiconductores esta brecha de energía se encuentra entre el rango de 0 y 4 eV, cuando se sobrepasa este último valor el material es considerado como aislante.

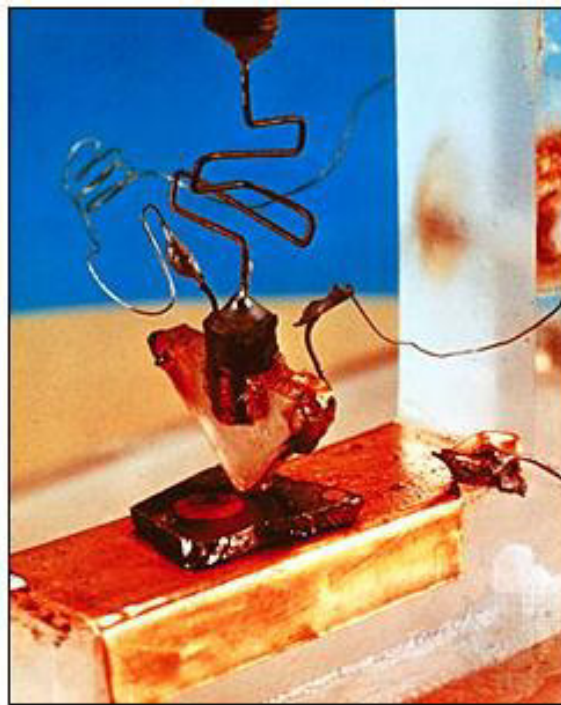


Figura 11. Primer transistor fabricado por Bardeen en 1947. (www.britannica.com)

Tabla 3. Semiconductores simples y compuestos. (www.ecured.cu)

Tipos de Semiconductores	Ejemplos
Semiconductor simple	Si, Ge
Semiconductores compuestos	SiC, SiGe
Semiconductores compuestos	GaAs, GaP, GaSb, AlAs, AlP, AlSb, InP, InSb
Semiconductores compuestos	ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe
Aleaciones	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$

4.6.1 Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no tienen defectos ni impurezas y tienen una alta cristalinidad. Los átomos de estos materiales están unidos por energías relativamente pequeñas como el silicio 1.1eV y germanio 0.7eV. El silicio ^[65] es el semiconductor más usado debido a su abundancia para la fabricación de dispositivos electrónicos, cada átomo tiene cuatro electrones en su órbita externa que comparte con átomos adyacentes formando cuatro enlaces covalentes completando el octeto, entonces si se aplica un voltaje se rompen las uniones y los electrones ganan la energía para trasladarse desde la banda de valencia a la banda de conducción generándose huecos y electrones libres respectivamente en las bandas como se muestra en la figura 12.

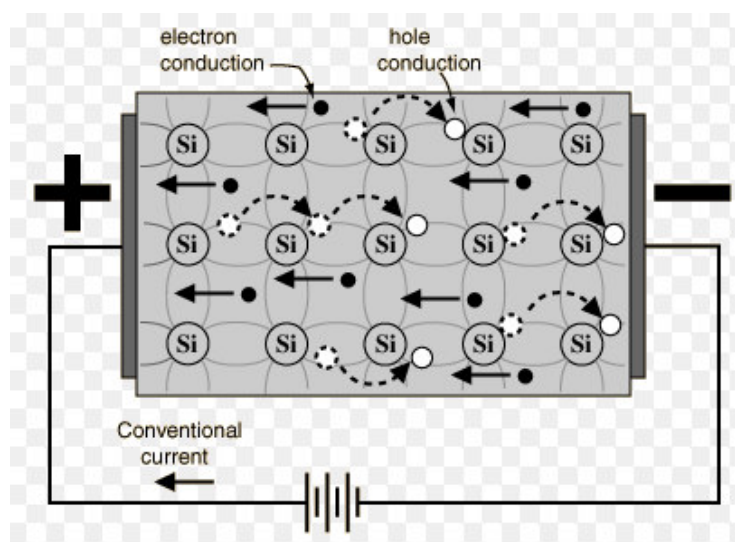


Figura 12. Huecos y electrones generados en el semiconductor silicio al paso del flujo de corriente. (Hyperphysics.phy-astr.gsu.edu)

4.6.2 Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos ^[66] (Figura 13) son aquellos en los cuales se han añadido de manera controlada pequeñas cantidades de impurezas para obtener materiales con las propiedades deseadas según sea la aplicación tecnológica. Los átomos de un semiconductor intrínseco son los huéspedes en donde se añade las impurezas, cuando la impureza está conformada por átomos con mayor valencia que el material huésped se denominan dadores los cuales producen exceso y movimiento de electrones en la banda de conducción dando como resultado un semiconductor tipo – n. Por otra parte, las impurezas con átomos que tienen la valencia menor al huésped se denominan aceptores y generan enlaces químicos incompletos generando en la banda de valencia huecas en donde se capturan a los electrones dando lugar a un semiconductor tipo – p.

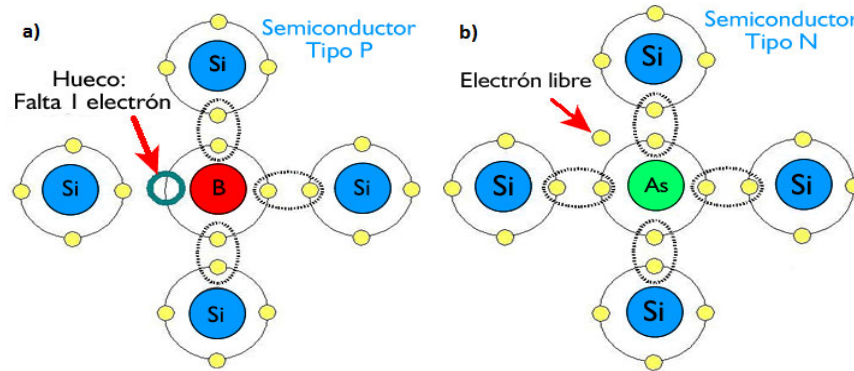


Figura 13. Semiconductores tipos P y n. (pelandintecno.blogspot.pe)

4.7 Teoría de bandas en sólidos

La teoría de bandas se basa en el hecho que los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares con energías parecidas y tan próximos entre sí que todo el conjunto se asemeja a una banda de energía ^[67]. La banda de valencia se encuentra ocupada por los orbitales moleculares llenos con electrones de valencia, mientras que la banda formada por los orbitales moleculares vacíos se llama banda de conducción. La Figura 14, presenta un esquema de las estructuras de bandas de energía típico de los conductores, semiconductores y aislantes. Ambas bandas están separadas por una zona de energía prohibida E_g , denominada banda prohibida. La energía prohibida es aquella que se requiere para arrancar un electrón de los enlaces químicos del material para permitir que se muevan libremente.

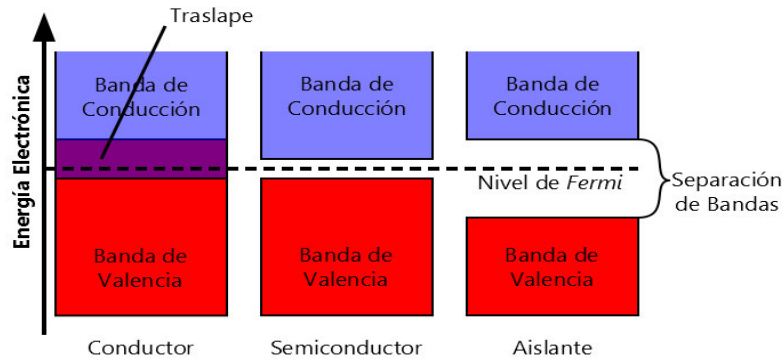


Figura 14. Bandas de energía materiales conductores, semiconductores y aislantes.
(Seminario-digitales.blogspot.pe)

Una forma rigurosa para estudiar la energía de bandas permitidas y prohibidas en los cristales es mediante el modelo de electrones casi libres ^[68], para estos electrones se cumple:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1)$$

Donde

$$k = \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (2)$$

Cuando es unidimensional

$$k_x = \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (3)$$

De la relación de Kroning – Penney:

$$\frac{P \sin a \alpha}{a \alpha} + \cos a \alpha = \cos k a \quad (4)$$

Cuando $P = 0$

$$\cos a \alpha = \cos k a \quad (5)$$

La función coseno es periódica cada 2π , por lo tanto:

$$\cos a \alpha = \cos k a \equiv \cos(k a + 2n\pi) \quad (6)$$

Entonces:

$$a\alpha = ka + 2n\pi \quad (7)$$

De la ecuación (5) y (2):

$$\alpha = k = \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (8)$$

Finalmente dividiendo entre (a) a (7) y reemplazando (8) se obtiene:

$$\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{1/2} = K + \frac{2n\pi}{a} \quad (9)$$

La ecuación de la parábola (9) indica que la energía es una función periódica de k con periodicidad $2\pi/a$. La figura 15 (a) muestra las bandas de energías permitidas en donde los electrones se mueven libremente en un periodo determinado también se observan desviaciones que ocurren cuando el $\cos(ka) = \pm 1$, donde $k = n\pi/a$ ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) estas discontinuidades en la energía que aparecen en los límites de la banda permitida forman unas brechas la cuales se denominan bandas prohibidas directas e indirectas. Al derivar la banda que se encuentra en la primera zona (Brillouin) se tendrá una zona reducida como se indica en la figura 15 (b) que es otra forma de representar las bandas de energía.

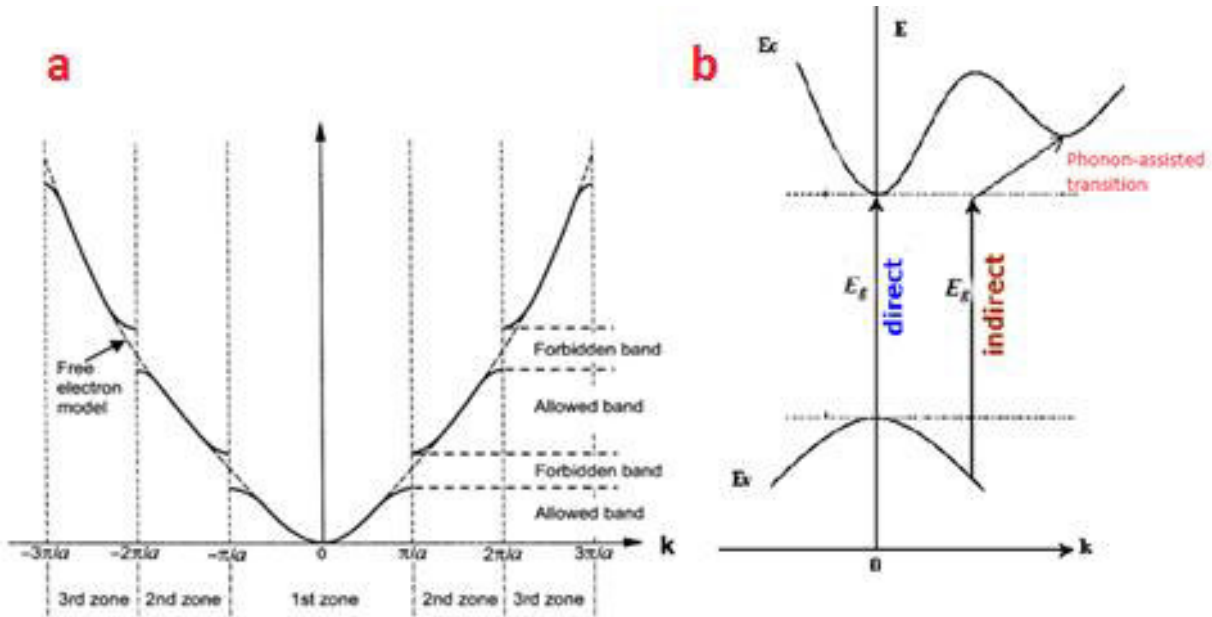


Figura 15. a) Representación de la zona extendida del modelo de electrones casi libre, en donde se muestran las tres zonas de Brillouin; b) forma simplificada de las bandas. (B.G. Yacobi 2003)

4.8 Nanoestructuras de compuestos tipo cobre - selenio

El seleniuro de cobre ^[69] es un semiconductor compuesto extrínseco tipo p que pertenece a la familia de los semiconductores I-VI, este compuesto tiene un producto de solubilidad bastante bajo ($10^{-60.8} \text{ mol}^3/\text{L}^3$) también diferentes composiciones estequiométricas (CuSe , Cu_2Se , Cu_3Se_2 , CuSe_2 , Cu_5Se_4) y no estequiométricas ^[70] (Cu_{2-x}Se). Además, tiene diferentes formas cristalográficas (Figura 16) como la fase cubica berzelianita (Cu_2Se , $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, Cu_{2-x}Se), tetragonal umangita (Cu_3Se_2), hexagonal klockmannita ($\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$, CuSe) y ortorrómbica athabascaita (Cu_5Se_4).

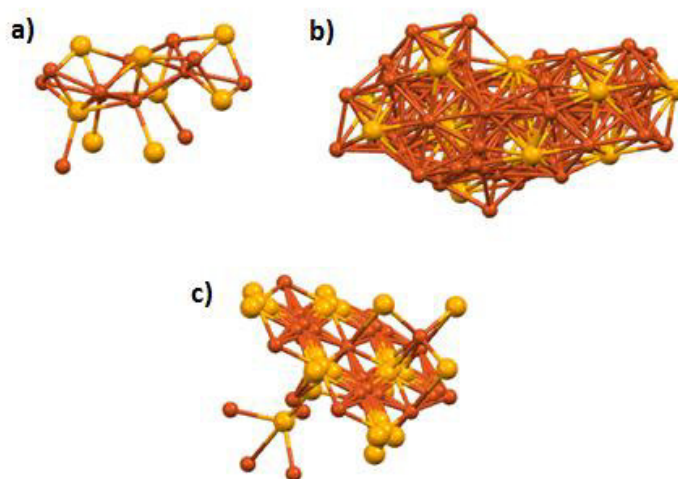


Figura 16. Estructuras cristalinas del seleniuro de cobre simuladas con el software Mercury versión 3.8. a) Fase tetragonal; b) Fase cubica; c) Fase Hexagonal.

Debido a las características mencionadas anteriormente en los últimos años se han realizado diferentes trabajos para la síntesis de las nanoestructuras de seleniuro de cobre. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevos métodos de síntesis para controlar el tamaño y la forma de estas nanoestructuras, los investigadores han desarrollado diferentes métodos para su síntesis como el solvotermal ^[71], irradiación gamma ^[72], sonoquímico ^[73], electrodeposición ^[74], evaporación al vacío ^[75], coloidal ^[76], deposición de baño químico ^[77], deposición química de vapor ^[78] y deposición por láser pulsado ^[79].

4.9 Sistema Cu-Se

El sistema Cu-Se ha sido investigado por diversos investigadores ^[80, 81, 82] con el fin de analizar las propiedades estructurales de las diferentes fases de seleniuro de cobre. En la Figura 17, se observa que las zonas con composición rica en cobre se encuentran entre L_1 y L_2 . La fase $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ presenta estructura monoclinica la cual es estable hasta una temperatura

de 123 °C, esta fase sufre una transformación polimórfica a β -Cu₂Se con una estructura tipo antilfluorita donde los átomos de cobre ocupan las posiciones tetraédricas de la celda cubica centrada en la cara y tiene propiedades superiónicas a altas temperaturas estable entre 123 y 1130 °C. El compuesto Cu₃Se₂ tiene una estructura tetragonal la cual se encuentra junto con las fases Cu_{2-x}Se y CuSe a una temperatura por debajo de 150 °C. Las zonas ricas en selenio se encuentran entre L₃ y L₄, aquí se forma la fase CuSe como resultado de la reacción perictética entre β -Cu₂Se y Se.

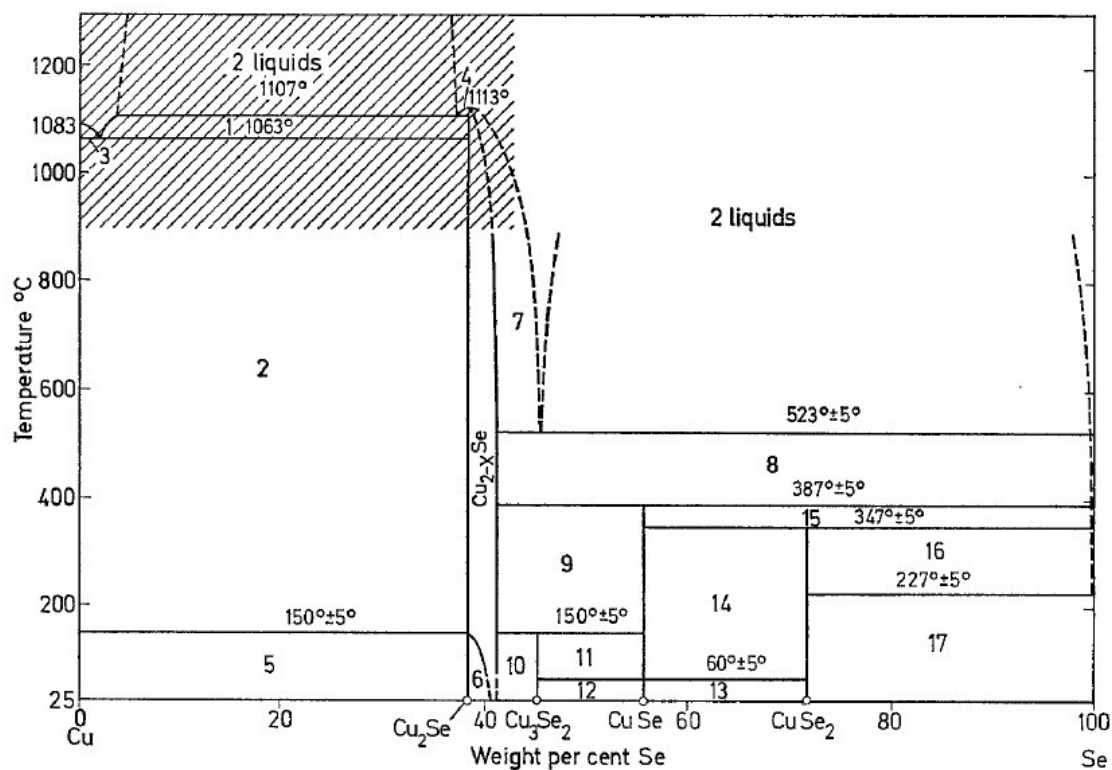


Figura 17. Diagrama de fase del sistema Cu-Se. (www.researchgate.net)

4.10 Equipamiento microondas (MW)

4.10.1 El horno microondas (MW)

Un horno microondas es un aparato eléctrico que convierte la energía eléctrica convencional en ondas de microondas. Los hornos microondas convencionales trabajan a una frecuencia de 2.45 GHz, la energía típica de salida en cinco minutos es de 600 a 700 W entregando aproximadamente 43 000 cal dentro del sistema. Un microondas típico está conformado por un generador de ondas (magnetrón), guía de onda, cavidad, aparato agitador y la placa giratoria ^[83]. En la Figura 18, se observa de una forma simplificada como las ondas microondas se generan en el magnetrón luego se propagan hacia el horno a través de la guía para finalmente ser distribuidas en la cavidad del horno por un aparato agitador de modo que sean propagadas en todas las direcciones.

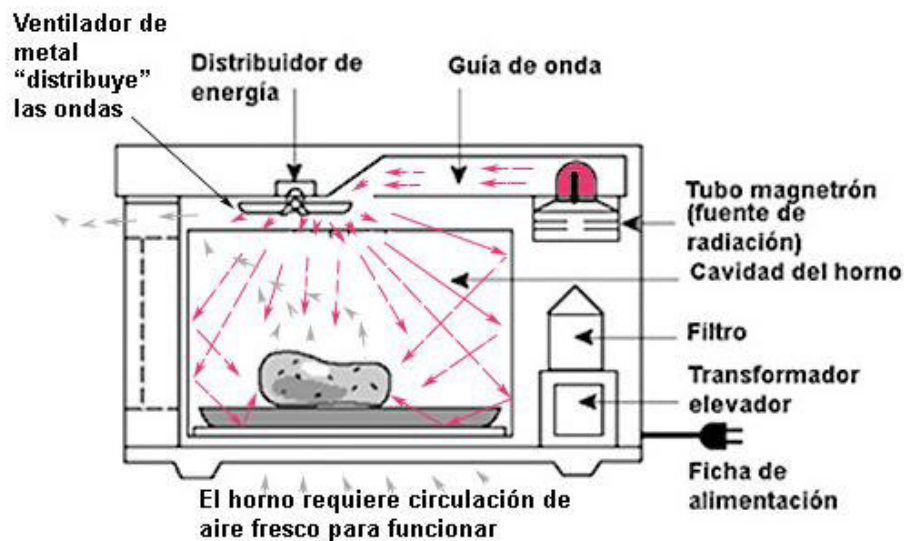


Figura 18. Partes del horno microondas. (openthetecnologia.blogspot.pe)

4.10.2 Magnetron

El magnetrón ^[84] es el componente más importante del horno microondas está conformado básicamente por un cátodo, ánodo y antena. Como se muestra en la Figura 19, el ánodo es un bloque cilíndrico con ranuras en forma de paletas apuntando hacia el filamento (cátodo) que se encuentra al centro. Todo horno microondas tiene un transformador de alto voltaje el cual en conjunto con otros circuitos se encargan de producir una corriente de aproximadamente 4000 V que se aplican al cátodo y ánodo del magnetrón. Esto hace que los electrones sean emitidos del cátodo y sean atraídos al ánodo siguiendo necesariamente una trayectoria recta; sin embargo, la presencia de un par de imanes permanentes de alta potencia genera un fuerte campo magnético cambiando la trayectoria de estos electrones a la circular.

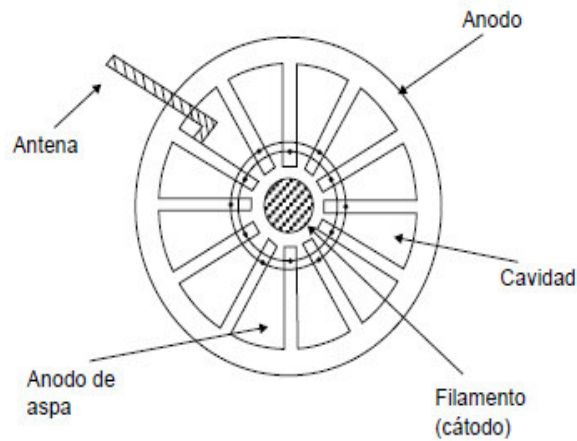


Figura 19. Vista interior de la cavidad del magnetrón. (www.engineeringexpert.net)

En la Figura 20, se observa como los electrones que se encuentran girando se acercan simultáneamente a las paletas del ánodo induciendo una carga positiva que decrece a medida que estos se alejen lo cual trae como consecuencia que se induzca una carga negativa sobre la otra paleta, esta alternación produce la corriente alterna en las cavidades del ánodo como si fuera un conjunto de circuitos resonantes combinados. La inducción de las cargas no ocurre por electrones aislados, los electrones hacen una espiral tomando la forma de una rueda con rayos, induciendo con eso cargas muchos mayores y generando potencias elevadas ^[85]. La energía microondas generada es dirigida por la guía de onda hacia la cavidad de microondas.

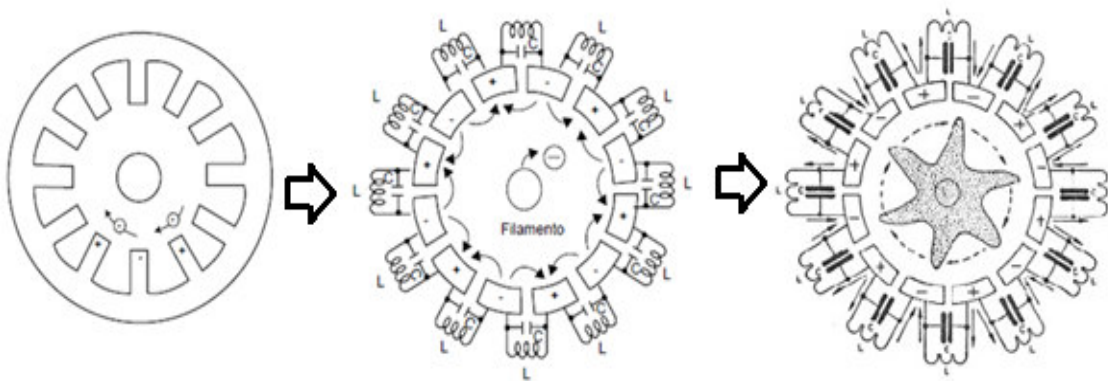


Figura 20. Generación de energía en el magnetrón. (www.comser.com.ar)

4.11 Radiación microondas (MW)

La potente interacción del microondas con los materiales fue descubierto en 1946 por el Doctor Percy Spencer ingeniero de la Raytheon Corporation, que notó algo muy peculiar cuando probaba un nuevo tubo al vacío llamado magnetrón donde se percató que una barra de chocolate que tenía en su bolsillo se había derretido. Los microondas son radiaciones ^[86] no ionizantes que no alteran ni cambian la estructura molecular de los cuerpos con quienes interaccionan, se sitúan en una región del espectro electromagnético con frecuencias entre 3 y 300 GHz y tienen longitudes de ondas de 10 cm a 1mm (Figura 21).

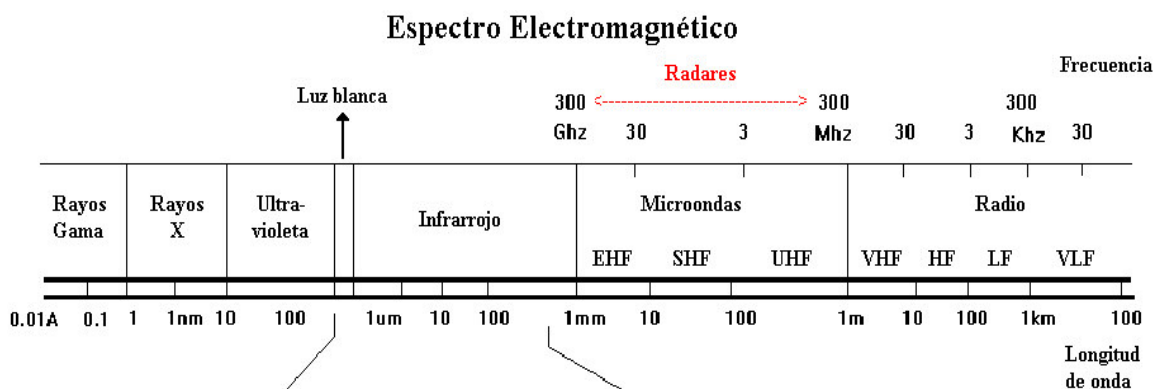


Figura 21. Espectro electromagnético. (<http://www.geocities.ws>)

La radiación de microondas es usada en varios campos como la medicina, telecomunicaciones, industria alimentaria. Las últimas investigaciones están enfocadas en los microondas de alta energía para eliminar selectivamente a bacterias como la *Burkholderia cepacia*, causante frecuentemente de neumonía en pacientes con enfermedades debilitantes como la fibrosis quística, sin causar un daño mayor al tejido humano que rodea a la bacteria ^[87]. Otro ejemplo, consiste en la construcción de satélites con células solares gigantes los cuales suministrarían energía eléctrica por técnicas de transmisión de microondas muy precisas desde el espacio a la tierra ^[88].

4.12 Procesos de calentamiento por microondas (MW)

El calentamiento por microondas se origina por la interacción del campo eléctrico con moléculas o partículas que tienen una distribución de carga no nula. Un campo eléctrico alterno, de naturaleza sinusoidal cuya dirección cambia constantemente y se permuta rápidamente provoca dos tipos de interacciones. La Figura 22, muestra las dos interacciones principales en los microondas, una es la interacción polar en la cual las moléculas polares se alinean con el campo eléctrico y al producirse el cambio en la dirección estas moléculas giran intentando seguir al campo provocando choques y fricciones que son los responsables del calor generado en el interior del material ^[89]. La segunda es la conducción iónica que ocurre

cuando hay iones libres o especies iónicas en la sustancia, el calor que se genera a través de pérdidas por fricción, que resultan de la migración de iones disueltos cuando sobre ellos actúa un campo electromagnético. Las pérdidas dependen del tamaño, carga, conductividad de los iones disueltos e interacción con el disolvente.

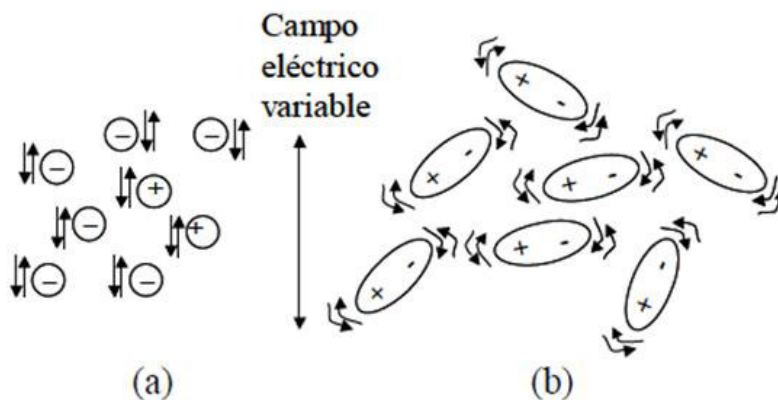


Figura 22. a) Interacción de los iones con el campo eléctrico; b) Alineamiento de las moléculas polares siguiendo al campo eléctrico. (tecnologia.blogspot.pe)

Estas interacciones se producen porque la radiación por microondas tienen un bajo contenido energético en sus fotones (0.03 Kcal/mol) la cual es relativamente baja al compararla con la energía de los enlaces químicos de las sustancias por lo tanto no afecta sus estructuras, el efecto es el incremento en la energía cinética de las moléculas, partículas y iones.

4.12.1 Comparación entre el calentamiento por microondas (MW) y convencional

En el calentamiento convencional se seca primero la superficie del material y el secado avanza del exterior hacia el interior mientras que con las microondas el secado inicia desde el interior del material y procede hacia el exterior, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético, generando un proceso más homogéneo y más rápido ^[90]. En La Figura 23, se aprecia cómo se distribuye la temperatura tanto por el calentamiento convencional y microondas (MW). Esta diferencia en la forma de transferencia de energía es crucial en la síntesis de los materiales, la profundidad que alcanza la radiación varía en función del material y de otros factores como las propiedades dieléctricas y magnéticas, la frecuencia y potencia del microondas, la temperatura, la conductividad, el tamaño y la densidad del material.

4.12.2 Calentamiento selectivo por microondas (MW)

Las microondas se pueden emplear para efectuar un calentamiento selectivo, algo que no es posible en los tratamientos convencionales. Dependiendo de las características de las sustancias que son calentadas (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura molecular) y su habilidad para acoplarse con el campo eléctrico y/o magnético de las microondas ^[91]. Muchos trabajos en síntesis se han realizado aprovechando el calentamiento selectivo, por ejemplo entre ellos la eliminación de Hofmann realizada por Raner ^[92], en donde el sistema compuesto por agua y cloroformo se calienta con radiación microondas y después de 1 minuto la temperatura de ambas fases tanto la inorgánica como orgánica es de 105 y 48 °C respectivamente.

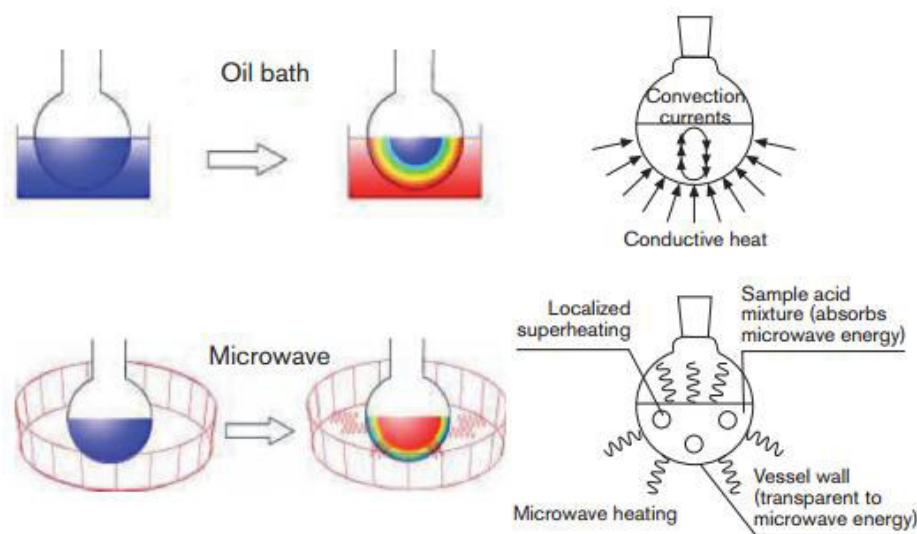


Figura 23. Propagación de la temperatura según el tipo de calentamiento. (www.ub.edu)

Durante estas condiciones el compuesto de partida que se observa en la Figura 24, se encuentra en la fase acuosa y durante la reacción se forma el producto cetona 4 'metoxifenil, el cual luego es extraído en la fase orgánica absorbente que se encuentra a una menor temperatura, estas condiciones serian difíciles de conseguir en un calentamiento convencional en consecuencia es una de las grandes ventajas del calentamiento por microondas y responsable del crecimiento de la química de microondas.

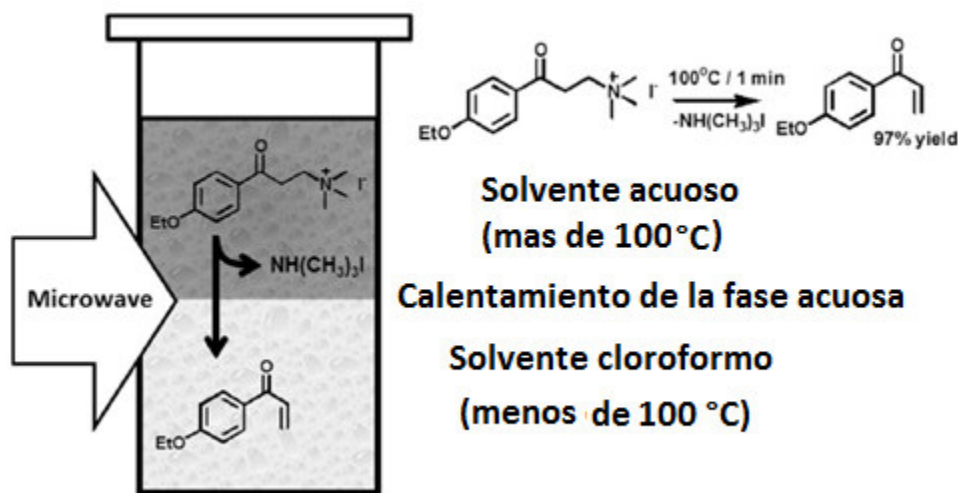


Figura 24. Reacción de eliminación de Hofmann realizada mediante el calentamiento selectivo. (K.D. Raner 1995)

4.12.3 Supercalentamiento

El supercalentamiento es el fenómeno por el que un líquido se calienta a una temperatura superior a su punto de ebullición normal sin que se produzca ebullición. Esto se puede conseguir calentando rápidamente una sustancia homogénea sin perturbarla (para evitar introducir burbujas de agua en los puntos de nucleación). A veces el supercalentamiento es una preocupación relacionada con los hornos microondas porque pueden calentar rápidamente el agua sin los movimientos de convección, por lo tanto se encuentra en un equilibrio metaestable que al ser perturbado se rompería de manera violenta ebullicionando súbitamente.

4.13 Propiedades dieléctricas

La interacción entre la materia y la radiación microondas es distinta para cada material, los materiales reflectantes como los metales al tener electrones libres en sus estructuras reflejan la radiación electromagnética, los transparentes permiten que la onda electromagnética atraviese el material y los absorbentes como el caso de los materiales dieléctricos absorben la radiación microondas y la transforman en calor. Una importante propiedad de los materiales dieléctricos ^[93] es la constante dieléctrica (ϵ') que refleja la magnitud de la polarización del material y se expresa como la relación entre su permitividad (ϵ), la cual mide la tendencia de un material a polarizarse por acción de un campo eléctrico, y la permitividad en el vacío (ϵ_0) ecuación (10):

$$\epsilon' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (10)$$

Otra importante propiedad de los materiales dieléctricos es el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') que representa la energía perdida de un dieléctrico a través de la conducción, corrientes de polarización lenta y otros fenómenos disipativos. Además, la constante de pérdida es la porción de energía de un campo eléctrico alterno en un medio dieléctrico que es convertida en calor. La tangente de pérdida ecuación (11) relaciona la rapidez de calentamiento de los materiales contra su facilidad a polarizarse, este factor nos da información sobre la capacidad de un material para transformar la energía electromagnética en calor. Un solvente con un alto factor de pérdida dieléctrica y baja constante dieléctrica tendrá una tangente de pérdida alta en consecuencia se calentará más rápido. La tangente de pérdida, constante dieléctrica y pérdida dieléctrico de algunos solventes se registran en la tabla 4.

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (11)$$

Un solvente a pesar de tener un alto factor de pérdida puede presentar poca eficacia de calentamiento porque a medida que las ondas microondas penetran el solvente su energía se va convirtiendo en calor y como resultado no llegaría a calentar el centro de la solución. La D_p es la profundidad que las ondas microondas alcanzan dentro del material y su energía se reduce a 36.8%. La profundidad de penetración de solventes comunes es mostrada en la Figura 25.

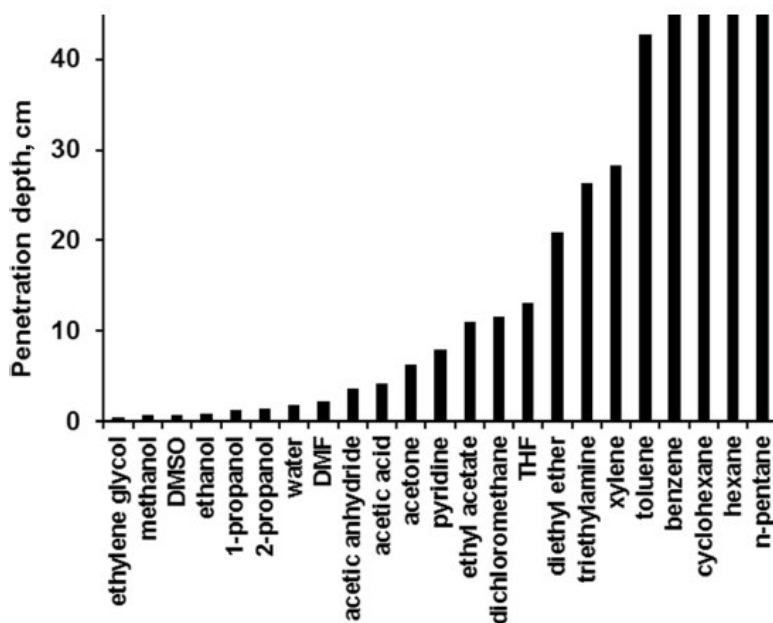


Figura 25. Penetración de solventes comunes a 2.45 GHz. (S. Horikoshi 2012)

Tabla 4. Constante dieléctrica (ϵ'), tangente de pérdida ($\tan \delta$), y pérdida dieléctrica (ϵ'') para solventes a 2450 MHz y temperatura ambiente. (C.L. Correa 2011)

Solvente	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ''
Agua	80.4	0.123	9.889
Dimetilsulfoxido	45.0	0.825	37.125
Dimetilsulfamida	37.7	0.161	6.079
Etilenglicol	37.0	1.35	49.95
Metanol	32.6	0.856	21.483
Etanol	24.3	0.941	22.866
Cloroformo	4.8	0.091	0.437
Tolueno	2.4	0.040	0.096
Hexano	1.9	0.020	0.038

4.14 Microondas en los procesos químicos

La relativa facilidad de conseguir estos equipos y adaptarlos para la síntesis química produjo el uso y crecimiento de esta tecnología durante las últimas décadas desarrollando una nueva área denominada química de microondas ^[94]. La aplicación de los microondas (MW) a los sistemas químicos representa un nuevo método para acelerar las reacciones químicas, con el consiguiente ahorro de tiempo. Concretamente, las microondas interaccionan con las moléculas de agua incrementando la velocidad de calentamiento y las reacciones químicas experimentan una fuerte aceleración, bien por la interacción directa de los reactivos o bien indirectamente por medio del disolvente. Desde este punto de vista, resulta de gran importancia seleccionar de forma adecuada tanto los materiales como los disolventes de reacción. Adquiere especial interés la aplicación de las microondas (MW) en química analítica, para la preparación de muestras o para la extracción de diferentes analitos que se encuentran distribuidos en una gran variedad de materiales.

4.15 Mecanosíntesis (MS)

La mecano-síntesis (MS) es una técnica que surgió por la necesidad de producir superaleaciones, las cuales son usadas en las turbinas de gas de aeronaves. A comienzos del siglo XX se conocían diversas técnicas para reforzar aleaciones como el envejecimiento térmico en níquel reportado por primera vez por Chevenard en 1929 y el endurecimiento por dispersión de óxidos. También se conocía que la resistencia de metales como el níquel, aluminio a altas temperaturas se podría incrementar al agregar una fina dispersión de óxidos

refractarios esta técnica se remonta a los primeros trabajos realizados por Coolidge el cual disperso óxido de torio en tungsteno en 1910. A pesar de contar con diferentes técnicas no se logró conseguir una aleación capaz de resistir la corrosión y alta temperatura que se requería para las turbinas. A comienzos de 1960 INCO (Figura 26) desarrolló un proceso para producir aleaciones basadas en níquel - aluminio por inyección de partículas dispersadas de óxidos refractarios recubiertos por níquel mediante burbujeo de argón, los primeros experimentos fueron un fracaso por la fuerte reacción exotérmica entre níquel y aluminio.

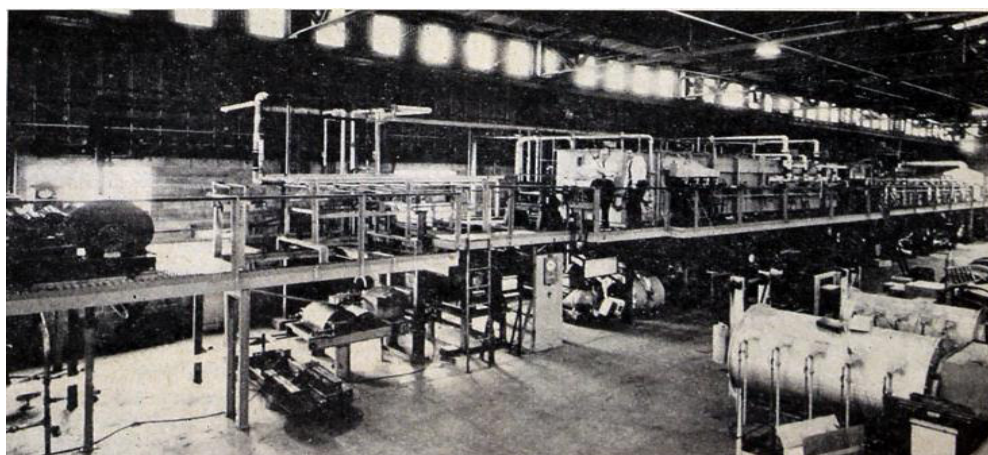


Figura 26. International Nickel Company (INCO). (www.gracesguide.co.uk)

Cuando los fracasos aumentaron los investigadores centraron su atención en la molienda de bolas. La molienda de bolas se solía usar para cubrir fases tan duras como el carburo de tungsteno con metales como cobalto, níquel. Al estar al tanto de esta técnica Jhon S. Benjamin y sus colegas de la International Nickel Company (INCO) llevaron a cabo experimentos en 1966 para producir una aleación de níquel-cromo-aluminio-titanio conteniendo óxido de torio como el dispersoide ^[95]. Estas pruebas se realizaron con éxito primero en un pequeño molino de bolas y después con molinos de hasta un galón, esto anunció el nacimiento de la aleación mecánica como un método para producir aleaciones reforzadas con dispersión de óxidos a escala industrial para la industria aeroespacial. Desde entonces la mecanosíntesis (MS) ha ido evolucionando según la naturaleza de las múltiples aplicaciones tecnológicas, los equipos de hoy cuentan con sensores externos de temperatura, sistema de refrigeración, modernos recipientes de molienda con cierre de seguridad integrado, pantalla táctil para el control de operaciones entre otros. Durante las últimas décadas la mecanosíntesis (MS) se ha utilizado también para producir soluciones sólidas extendidas, aleaciones amorfas, cuasicristales, fases nanocristalinas, fases nanovítreas entre algunas de las importantes ^[96]. A nivel mundial es cada día mayor el interés en los grupos de investigación por esta técnica.

4.16 Equipos de molienda mecánica empleados en laboratorios

4.16.1 Molinos de sistema vibratorio

Los molinos de sistema vibratorio son usualmente usados en los laboratorios para realizar investigación y desarrollo de nuevas aleaciones, estas máquinas son fabricadas por SPEX CertPrep. En la Figura 27, se aprecia el esquema y un molino de bolas modelo SPEX, las características más comunes de estos molinos es tener un vial o contenedor el cual después de asegurarlo en la abrazadera y encender el equipo oscila energéticamente atrás y hacia adelante con movimientos laterales en los extremos del vial produciendo una trayectoria parecida a un 8. La transferencia de energía mecánica a los materiales se produce por el impacto violento de las bolas que viajan alrededor de 5m/s contra las paredes o entre ellas mismas que se encuentran impregnadas del material por esta razón es conocida como molienda de alta energía ^[97] ya que los choques son más puntuales y localizados.

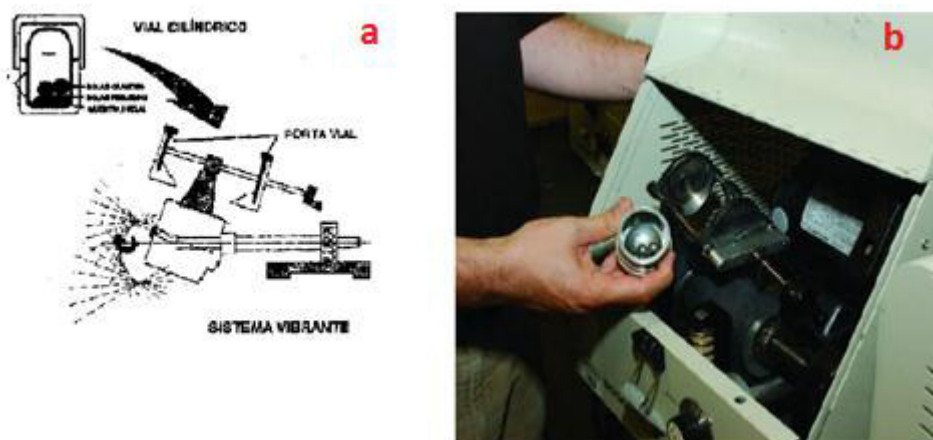


Figura 27. a) Esquema de molienda de un sistema vibrante; b) Molino de bolas modelo SPEX.

4.16.2 Molinos de sistema planetario

Este molino debe su nombre al movimiento de sus viales parecidos a los de un planeta. Los viales se encuentran sujetos a un mecanismo especial y reposan sobre un disco, al comenzar la molienda el disco comienza a girar mientras que los viales giran sobre su propio eje pero en sentido opuesto ^[98]. En la Figura 28 ^[99], se observa como estas dos fuerzas centrífugas producidas por el disco y el mecanismo en los ejes hacen que el material y las bolas se junten con las paredes del vial como segundo efecto las bolas de molienda se trasladan al centro del recipiente impulsándose a la parte opuesta una y otra vez. Estos molinos planetarios son producidos por la empresa Fritsh GmbH y comercializados por Gilson Co, una de las mejoras

de este molino es la incorporación de un Sistema que mide la presión y temperatura (SGM) para la obtención de datos in situ durante la molienda.

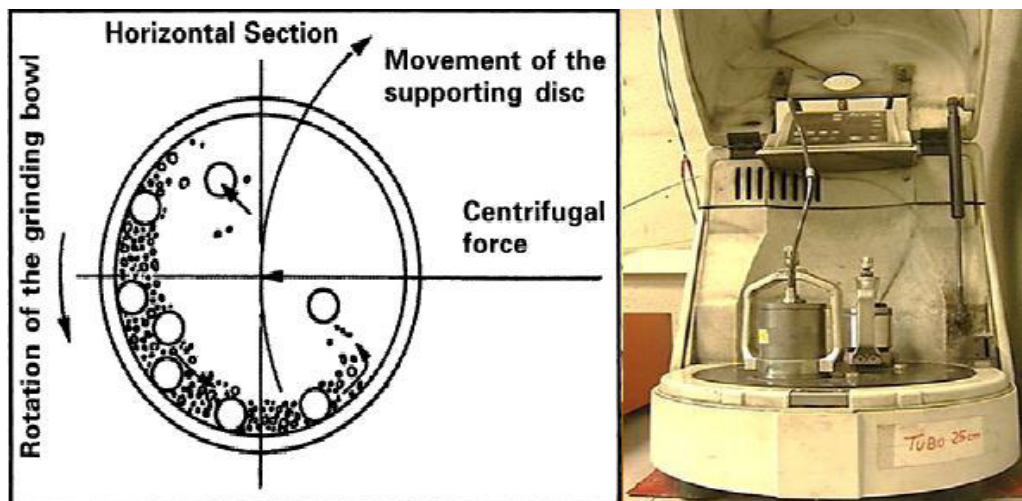


Figura 28. (a) Esquema de molienda del sistema planetario (deco-mill.en.alibaba.com); **b)** Molino de bolas planetario modelo Micro Mill Pulverisette 7. (F.j. Gotor 2013)

4.16.3 Molinos Attritor

Los molinos Attritor (Figura 29) son producidos por la empresa Union Process, el concepto más importante de los Attritor es que la potencia de entrada se utiliza directamente para agitar el medio de molienda. El proceso de molienda es sencillo los polvos elementales se colocan en el tanque que contiene las bolas, entonces es agitado por un eje que contiene impulsores que gira una velocidad aproximada de 250 rpm, la velocidad de las bolas en el proceso de molienda es alrededor de 0.5 m/s siendo más baja que los molinos por sistema vibratorio por lo tanto es considera una molienda de baja energía. El tamaño del material molido es reducido a polvos finos de unos debido a que está expuesto a las colisiones entre las bolas, entre las bolas y las paredes del contenedor, y entre las bolas contra el eje del agitador e impulsores ^[100]. La combinación de todas estas interacciones muele al polvo en el rango de los submicrometros mientras los molinos vibratorio y planetario no logran producir con eficacia partículas de menor tamaño. La Figura 30 ^[101], muestra una comparación entre los diferentes tipos de tamaño de partículas molidas de calcopirita producidas al utilizar los molinos de sistema vibratorio, planetario y Attritor.



Figura 29. Molino Attritor modelo CL-5. (unionprocess.com)

4.17 Selección del medio de molienda

Una etapa importante antes de comenzar la mecano-síntesis (MS) es la selección del tamaño y naturaleza del material de las bolas denominadas medios de molienda para lograr una eficiente reducción de las partículas de polvo ^[102]. Los factores a considerar del medio de molienda son la alta densidad, dureza, valor de pH, descoloramiento, resistencia a la abrasión. Las bolas pueden estar echas de óxido de zirconio, acero inoxidable, carburo de silicio, nitruro de silicio, sialon, vidrio, esteatita, mullita, piedras de pedernal, carburo de tungsteno, poliuretano entre otros. La tabla 5, presenta las principales bolas empleadas en la molienda con sus propiedades.

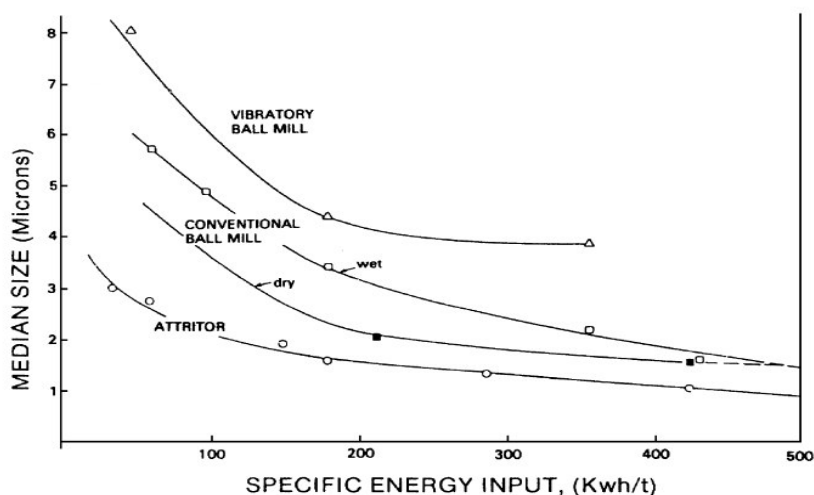


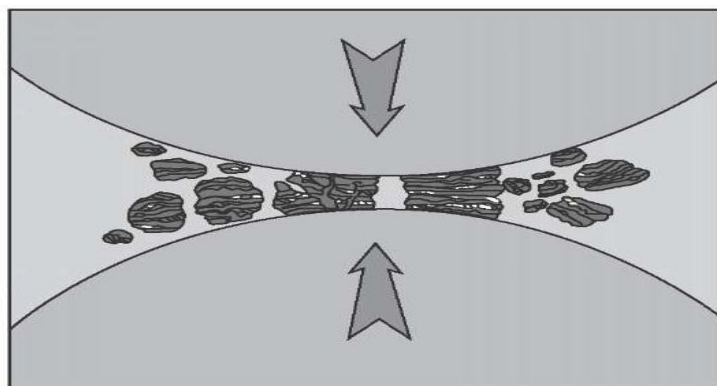
Figura 30. Comparación de la eficacia de los sistemas de molienda. (C. Suryanarayana 1995)

Tabla 5. Propiedades de los diferentes medios de molienda. (www.hfgrindingball.com)

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia	Material para moler
Ágata (99.9% SiO ₂)	2.65	Buena	Muestras blandas y duras
PTFE	3	Adecuada	Muestras blandas y quebradizas
Nitrado de silicona (90% Si ₃ N ₄)	3.1	Extremadamente buena	Muestras abrasivas, molienda sin hierro
Corindón sinterizado (99.7% Al ₂ O ₃)	>3.8	Bastante buena	Medio duro
Corindón sinterizado-2 (99.7% Al ₂ O ₃)	>3.8	Bastante buena	Medio duro
Acero inoxidable (12.5 a 14.5 % Cr + 1% Ni)	7.8	Bastante buena	Medio duro, quebradizo
Acero templado (1 a 1.65 %)	7.9	Buena	Muestras duras y quebradizas
Carburo de tungsteno (93.2% WC + 6% Co)	14.7	Muy buena	Muestras duras, abrasivas
Oxido de zirconio (94.8 % ZrO ₂)	5.7	Muy buena	Muestras abrasivas y fibrosas

4.18 Principio de la mecanosíntesis (MS)

En el proceso de mecanosíntesis (MS) las partículas del polvo son repetidamente aplanadas, fracturadas y soldadas en frío. El proceso de fracturación y soldadura en frío así como su cinética depende principalmente de las características de deformación de los polvos de partida. Durante el impacto entre dos bolas de molienda una pequeña cantidad de polvo es atrapado entre ellas como se muestra en la Figura 31, típicamente unas 1000 partículas con un peso de 0.2 g son atrapadas durante cada colisión.

**Figura 31.** Proceso de fusión y fractura. (en.wikipedia.org)

4.19 Mecanismo de molienda

El proceso de molienda comprende tres principales etapas ^[103], en la etapa inicial los polvos metálicos blandos A y B son aplanados y forman estructuras laminares también aparecen dispersoides que están estrechamente espaciados entre los límites de las láminas como se muestra en la Figura 32. Las superficies limpias creadas recientemente durante la fractura permiten que las partículas se junten y suelden en condiciones frías. En consecuencia, el tamaño de la partícula aumenta y aparece un amplio rango de tamaños donde se encuentran partículas con un tamaño de hasta de tres veces mayor que las iniciales. En esta etapa por ser la inicial no todo el polvo metálico es aplanado en consecuencia se podrían encontrar algunas partículas de polvos metálicos elementales.

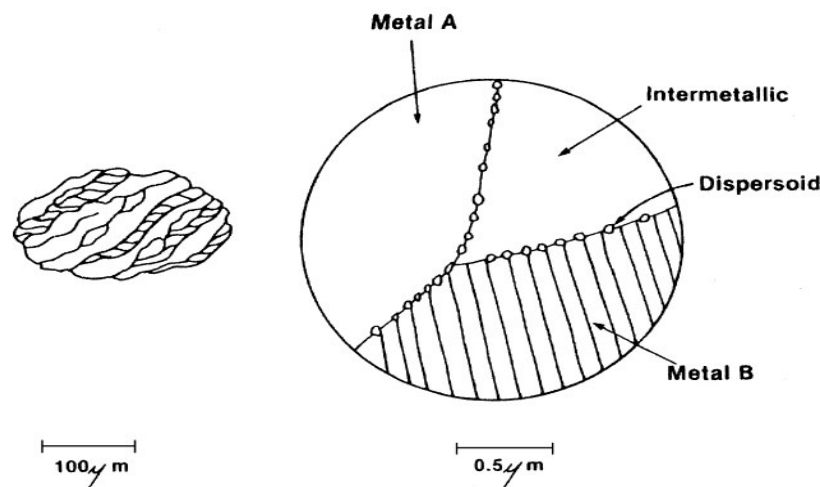


Figura 32. Estructuras laminares al inicio de la molienda. (C. Suryanarayana 1995)

En la etapa intermedia (Figura 33) de la molienda los seguidos impactos de las bolas contra el polvo metálico dan como efecto la continua fracturación y soldadura en frío de los metales. Además, el número de defectos del cristal, deslocalizaciones, vacantes, límites de granos se incrementan con el tiempo de impacto. La presencia de estos defectos estructurales permite la difusión de los elementos dentro de la matriz, el ligero aumento de la temperatura durante la molienda incrementa la difusión ultrarrápida así como también la formación de la aleación.

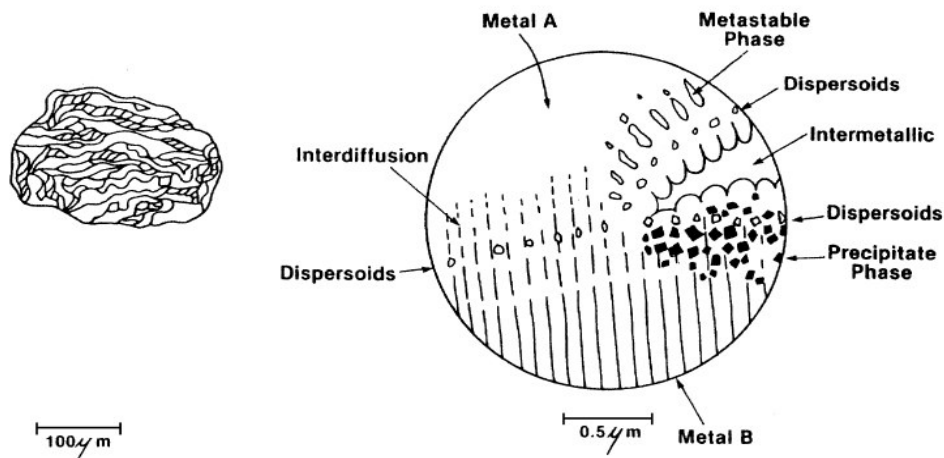


Figura 33. Imperfecciones en la estructura laminar. (C. Suryanarayana 1995)

Finalmente en la última etapa las estructuras laminares son más finas y complejas como se muestra en la Figura 34, además la composición final del compuesto formado AB se aproxima a la composición de las partículas de polvo A y B usadas al inicio. La separación laminar y la separación de los dispersoides es menor que 1 micra y la microdureza de las partículas alcanza la saturación debido a la acumulación de energía de deformación.

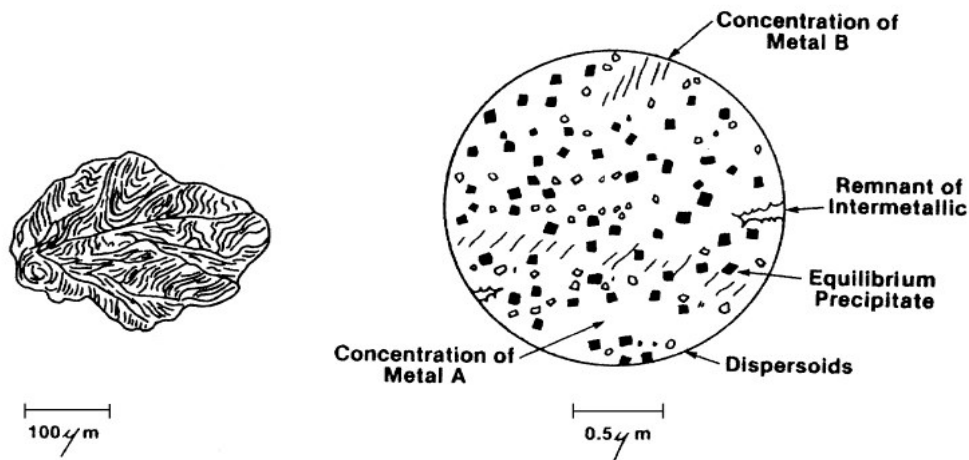


Figura 34. Estructura laminar al término de la molienda. (C. Suryanarayana 1995)

4.20 El método Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento que se utiliza ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos ^[104]. El método Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros de red, deslizamientos atómicos, posición de los átomos en la celda unitaria, anisotropía, al perfil completo de un difractograma experimental de rayos X.

El principio de este método consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y calculado utilizando el método de mínimos cuadrados. La función resultante por los ajustes realizados se denomina función residuo la cual está definida por S_y y debe tener el valor mínimo posible para ver que tan bien resultó el refinamiento, esta función se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (12)$$

Donde:

y_i : Intensidad experimental en el paso i -ésimo del difractograma.

y_{cal} : Intensidad calculada en el paso i -ésimo del difractograma.

w_i : Peso asignado a cada punto de la intensidad.

Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los $|F_k|^2$, donde F_k son los factores de estructura. Este factor nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria así como también el factor temperatura. En el refinamiento Rietveld el factor estructura se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp[-B_j \text{Sen}^2 \theta / \lambda^2] \quad (13)$$

Donde:

F_k : Factor de estructura.

N_j : Ocupación de los átomos de la fase j .

h, k, l : índices de Miller que producen la difracción.

x_j, y_j, z_j : Coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

B_j : Es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos por el efecto de la temperatura.

Como se mencionó anteriormente las intensidades calculadas en cada punto se determinan a partir de los factores de estructura, Rietveld sugirió la medición de la difracción en un intervalo angular amplio y adiciono la señal de fondo. La intensidad de un pico de difracción de rayos X se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi} \quad (14)$$

Donde:

S: factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada.

K: Conjunto de índices de Miller.

L: Factor de Lorentz y polarización.

ϕ : Función perfil para la reflexión y factor de asimetría.

$2\theta_i$: Angulo de difracción.

$2\theta_k$: Posición de Bragg teórica.

O_k : Orientación preferencial de los cristales cuando no se encuentran en forma aleatoria.

A: Factor de absorción.

y_{bi} : Intensidad del fondo.

Existen en la red programas que desarrollan el refinamiento Rietveld estos software se encuentran disponibles al público de forma gratuita como el Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, XpowderX. Según el programa que se utiliza tiene un modo de extensión del archivo y modelos teóricos iniciales que son archivos CIF, PCR entre otros.

4.20.1 Funciones utilizadas en el refinamiento Rietveld

La forma de los picos observados está en función de las microestructuras, defectos de la muestra, dependen también del instrumento utilizado para la medición y varían en función del ángulo de difracción 2θ . Para la descripción de los picos de difracción de rayos X se cuentan con funciones normalizadas las más utilizadas son las siguientes:

a) Gaussiana (G)

La función de distribución de Gauss se puede utilizar cuando el número de eventos es muy grande y sirve para describir los fenómenos físicos.

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp(-4\ln 2(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2) \quad (15)$$

b) Lorentzianna (L)

Esta función es importante en la espectroscopia ya que describe la forma de las líneas espectrales que son ampliadas por diversos mecanismos, en particular, el mecanismo de ensanchamiento por colisión.

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad (16)$$

c) Pseudo Voigt (pV)

El modelo Pseudo – Voigt está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentzianna. Cuando el valor de $\eta = 0$, la forma del pico de difracción es Gaussiana, si el valor de $n = 1$ es Lorentzianna y cuando n se encuentra entre 0 y 1 tiene una combinación lineal de ambas.

$$pV = nL + (1 - L) \quad (17)$$

La relación que existe entre el ensanchamiento total del pico de difracción y los ensanchamientos parciales de los picos de difracción de la componente Gaussiana y Lorentzianna se dan mediante las ecuaciones

$$\frac{H_G}{H} = \sqrt{(1 - 0.74417n - 0.24781n^2 - 0.0081n^3)} \quad (18)$$

$$\frac{H_L}{H} = (0.72928n + 0.19289n^2 + 0.07783n^3) \quad (19)$$

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}} \quad (20)$$

Donde:

n : Define el perfil del pico de difracción.

H : Ensanchamiento total del pico de difracción.

H_G : Ensanchamiento parcial del pico de la componente Gaussiana.

H_L : Ensanchamiento parcial del pico de la componente Lorentzianna.

U, V, W : Factores instrumentales.

I_G : Ensanchamiento por tamaños de cristalitos.

4.21 Método de Scherrer

El objetivo de esta técnica es determinar el tipo de estructura cristalina de un material y los correspondientes ángulos y aristas de la celda. La ventaja del método es la instrumentación más asequible como los equipos de difracción de rayos X, diseñados exclusivamente para el estudio de muestras en polvo ^[105]. Scherrer desarrollo una fórmula que relaciona el tamaño de las partículas submicrométricas en un sólido con un pico de difracción mediante la siguiente ecuación:

$$D = \frac{k*\lambda}{\beta_{hkl}*\cos\theta} \quad (21)$$

Donde:

λ : Longitud de onda de la radiación CuK_α (1.54056 Å°).

K: Constante de valor 0.94.

D: Diámetro promedio del cristalito.

β_{hkl} : Es la anchura a media altura del pico correspondiente al plano hkl.

θ : Posición del pico.

Además la tensión producida por el ensanchamiento de los picos debido a la deformación en los polvos y distorsión del cristal se calcula usando:

$$\beta = 4\epsilon \tan\theta \quad (22)$$

4.22 Parcela de Williamson-Hall

El método de Williamson-Hall se basa en que el tamaño y la tensión son componentes aditivos de la anchura integral total de un pico de Bragg. El componente del tamaño proviene de la ecuación de Scherrer y la microtensión provocada por las imperfecciones y distorsiones del cristal, Si ambas contribuciones están presentes entonces su efecto combinado se expresa como las siguientes ecuaciones:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad (23)$$

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon \tan\theta \quad (24)$$

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (25)$$

Donde:

λ : Longitud de onda de la radiación CuK_α (1.54056 Å°).

K: Constante de valor 0.9.

ϵ : Microtensión.

D: Diámetro promedio del cristalito.

β_{hkl} : Es la anchura a media altura del pico correspondiente al plano hkl.

θ : Posición del pico.

Este método se aplica en el estudio de muchos patrones de polvo del mismo compuesto químico, pero sintetizado en diferentes condiciones, para revelar tendencias en el tamaño de cristalito que a su vez puede estar relacionado con las propiedades del producto ^[106].

4.23 Parcela de Tauc

Un trazado de Tauc ^[107] se utiliza para determinar la E_g que es la energía necesaria para promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción en semiconductores. Jan Tauc propuso una extrapolación para encontrar la óptica Brecha de estos estados cristalinos, típicamente un gráfico de Tauc muestra en el eje x la (E_g) mientras $(\alpha h\nu)^{1/n}$ se localiza en la ordenada (véase anexo 12.1), ambos términos se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_g) \quad (26)$$

Donde

α : Coeficiente de absorción del material.

h: Constante de Planck.

v: Frecuencia de vibración.

C: Constante proporcional.

n: Transición electrónica.

El valor del exponente r denota la naturaleza de la transición:

- $n = 1/2$ para transiciones permitidas directas.
- $n = 2$ para transiciones permitidas indirectas.

4.24 Técnicas de Caracterización

4.24.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica usada principalmente para la identificación y cuantificación de fases cristalinas, basada en el fenómeno característico de las ondas, el cual consiste en la dispersión de ondas cuando estas interactúan con un objeto de propiedades ordenadas ^[108]. Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos x (Figura 35) que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje entre los electrodos dirige los electrones hacia el ánodo, y al golpear sobre él con una elevada velocidad producen rayos x en el punto de impacto que se irradian en todas direcciones.

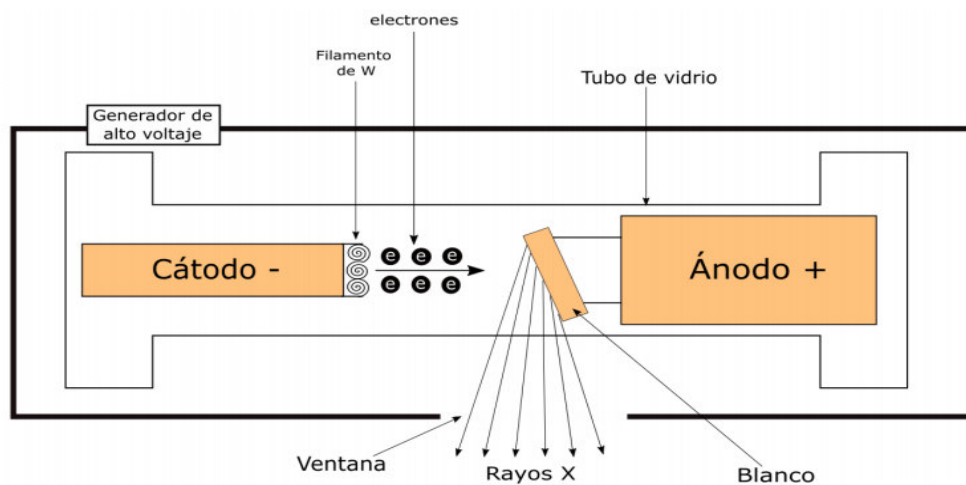


Figura 35. Tubo convencional de rayos X. (sites.google.com)

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitud de onda:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (27)$$

Esta relación se conoce como la ley de Bragg (Figura 36) y ocurre cuando se considera la difracción como una reflexión de los rayos X formados por planos de átomos de la red cristalina, debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes. Los dos haces de rayos X con longitud de onda λ , inciden en fase sobre los planos imaginarios, con un ángulo de incidencia θ y un orden de difracción n , formando así un frente de onda.

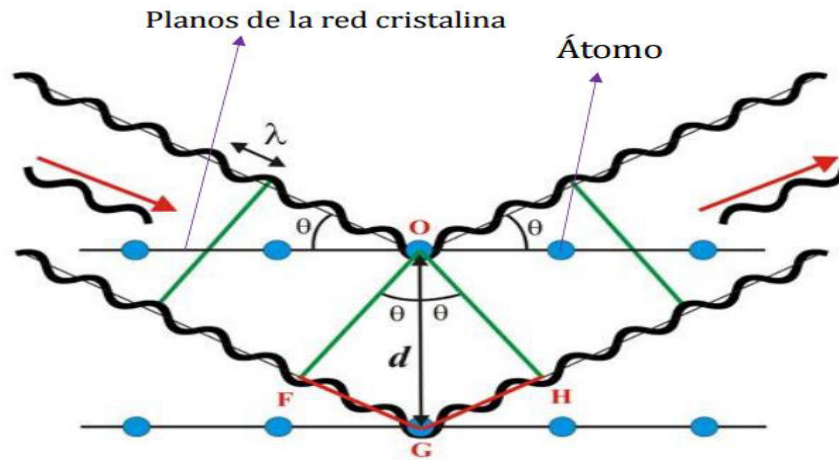


Figura 36. Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico.
(www.xtal.iqfr.csic.es)

4.24.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, mediante la obtención de imágenes de alta resolución la cual se ha usado extensamente en el estudio de tópicos tales como semiconductores, nanopartículas, modificación de productos comerciales. En el esquema del equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB) (Figura 37) se observa cómo se genera un haz de electrones de alta energía que es conducido hacia un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlos incidir sobre la muestra, la cual generará los electrones llamados secundarios como respuesta al impacto electrónico, dichos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos Everhart-Thornley que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una imagen ^[109]. La magnificación de la imagen puede variar desde 10 y hasta 500.000 veces el tamaño real de un área de muestra y la mayor magnificación se logrará barriendo un área muy pequeña e interpretando la señal para construir una imagen de grandes dimensiones.

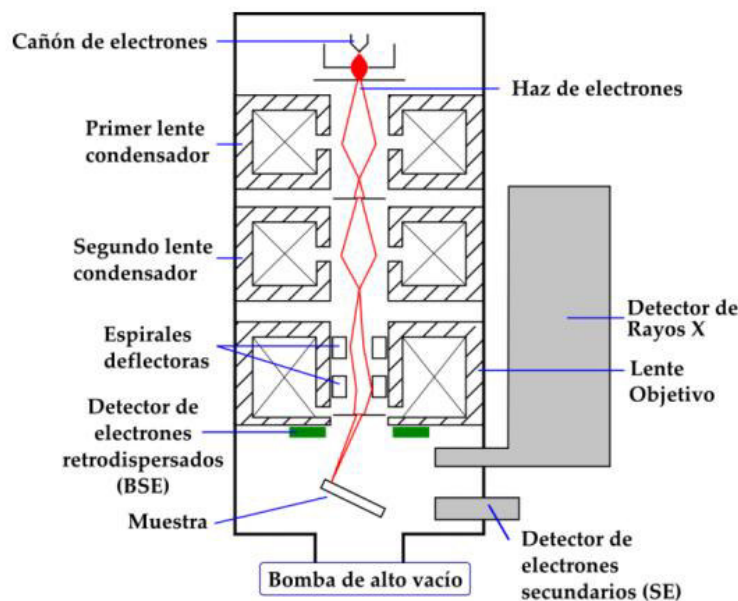


Figura 37. Esquema básico del equipo de microscopia electrónica de barrido (MEB).
(www.pardell.es)

4.24.3 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) se ha convertido en una técnica analítica rápida, precisa y de gran utilidad en la resolución de problemas analíticos complejos difícilmente resueltos por otras técnicas. El procedimiento está basado en la medida de la intensidad de las radiaciones características de fluorescencia emitidas por los átomos de la muestra cuando se hace irradiar sobre ésta un haz de rayos X suficientemente energéticos. El proceso de fluorescencia de rayos X (Figura 38) se produce por la absorción fotoeléctrica de la muestra cuando un fotón altamente energético proveniente de una fuente de rayos X interactúa con ella. Los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, entonces el electrón más cercanos al núcleo que se encuentre en las capas internas K o L es expulsado del átomo ^[110]. Cuando el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable, para restablecer la estabilidad un electrón de la capa adyacente ocupan el espacio vacante, este electrón tiene una energía diferente al electrón saliente dando paso a una diferencia de energía la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente que es única para cada elemento.

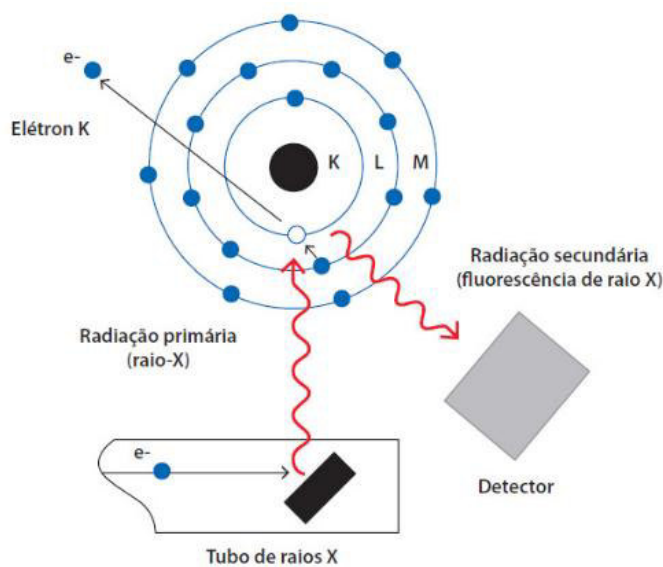


Figura 38. Generación de la fluorescencia de rayos X. (www.abts.org.br)

4.24.4 Espectrofotometría UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible se usa rutinariamente en química analítica para la determinación cuantitativa de diferentes analitos, tales como iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas. El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de energía por una molécula, causando la promoción de un electrón que se encuentra de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor^[111]. Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución se cumple la ley de Lambert-Beer y establece que la absorbancia está directamente relacionada con las propiedades intrínsecas del analito, con su concentración y con la longitud de la trayectoria del haz de radiación al atravesar la muestra. La expresión matemática de la ley de Lambert-Beer es

$$A = c\varepsilon L \quad (28)$$

Donde:

A = Absorbancia de la muestra.

c = Concentración.

L = Longitud del paso óptico que contiene la muestra.

ε = Absortividad molar. Depende de la sustancia de las condiciones de medida.

4.24.5 Espectrometría de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX)

La espectrometría de rayos X por dispersión en energía (EDX) es una técnica analítica que proporciona información acerca de la composición química elemental (Figura 39) al acoplarla con microscopios electrónicos de transmisión o de barrido ^[112]. El proceso se inicia cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones con energía del orden de las decenas de keV, produciendo transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1\ \mu\text{m}^3$. Estas transiciones involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la mayoría de los casos, permiten identificarlos. El espectro que se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido.

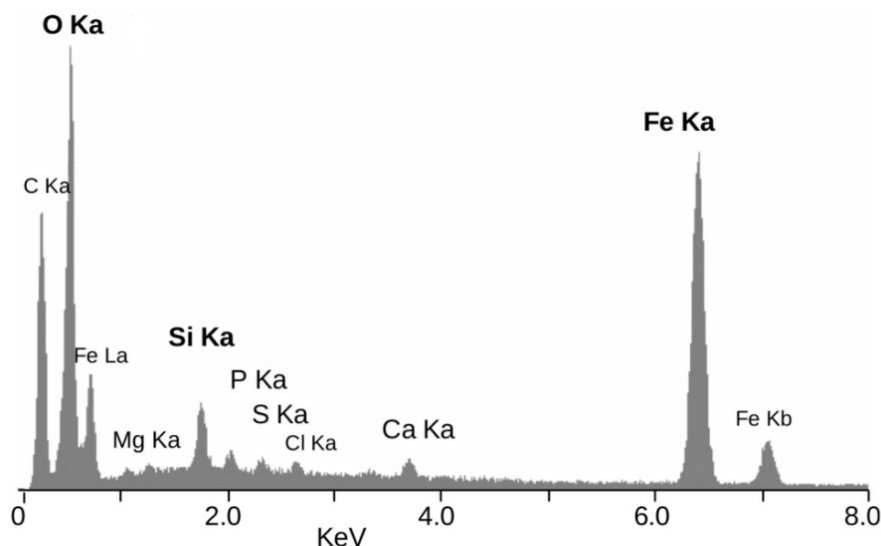


Figura 39. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la corteza mineral del camarón ciego. (pt.wikipedia.org/wiki/Rimicaris_exoculata)

5 ANTECEDENTES

En la presente tesis se ha hecho un seguimiento a los trabajos relacionados con las nanoestructuras del tipo cobre-selenio descritos a continuación:

Jing y Wenjun ^[113] sintetizaron películas de seleniuro de cobre mediante la técnica microondas, el experimento consistió en colocar selenio en polvo y una pieza de cobre de dimensiones $1 \times 0.5 \times 0.02$ cm dentro de un balón de tres bocas, luego se agregó alcohol ciclohexílico y el balón se llevó a un horno microondas y se irradió durante 10 minutos a una temperatura de 160°C . El mismo proceso se realizó utilizando otros solventes como etanol absoluto, alcohol isopropilo y alcohol bencílico. La difracción de rayos X (DRX) reveló la formación de la fase Cu_{2-x}Se cuando se empleó como solvente el alcohol ciclohexílico y la fase CuSe al emplear alcohol bencílico. A través del análisis de microscopia electrónica de barrido (MEB) se observó la formación de dendritas correspondiente al Cu_{2-x}Se y escamas hexagonales del CuSe .

Yong – Quiang y su grupo de investigación ^[114] en China sintetizaron nanohojas de CuSe mediante la técnica microondas. Utilizando como precursores acetato de cobre, dióxido de selenio y como agente estabilizante oleilamina para evitar la agregación de las partículas. La reacción se llevó a cabo en el sistema microondas a una temperatura de 180°C , frecuencia 2.45GHz durante 1 hora. El análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) reveló la morfología hexagonal de las nanohojas mientras la microscopia electrónica de transmisión (MET) dio un tamaño lateral de $200\text{-}500\text{nm} \times 400\text{-}800\text{ nm}$, con un espesor de 55 nm . La banda de energía prohibida es determinada mediante la espectroscopia de reflectancia difusa y la transformación de Kubelka – Munk, obteniendo una banda de energía prohibida indirecta de 0.94 eV y una banda de energía directa de 1.34 eV .

Machado ^[115] y su grupo de investigación en Brasil produjeron nanoestructuras del tipo cobre-selenio, mediante la mecano-síntesis a partir de polvos de selenio y cobre manteniendo la relación bolas/carga de 5:1 respectivamente, los precursores fueron colocados junto con bolas de acero en un contenedor de acero inoxidable bajo atmosfera inerte de argón, posteriormente fue colocado en un equipo de sistema vibratorio y molido por 72 horas. Finalizado el proceso, se le hizo tratamiento térmico al producto en una capsula de cuarzo bajo atmosfera inerte a una temperatura de 473 K durante 90 horas. El producto fue caracterizado mediante la difracción de rayos X (DRX) y los resultados mostraron la formación de las fases $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ y Cu_2O . También se determinó la transición de la fase $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ a $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ después del tratamiento térmico.

Fengxia ^[116] y colaboradores sintetizaron nanopartículas de Cu_2Se a temperatura ambiente utilizando como precursores $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y SeO_2 . La primera parte del experimento fue la reducción del selenio (+4) al mezclar dióxido de selenio y AA produciendo nanoSe^0 . Luego, en un vaso de precipitado con agitación constante se adiciono 0.25 mL de AA y 4 ml de

sulfato de cobre tornándose la solución con el tiempo amarillo verdoso luego se adiciono 25 mL de nanoSe^0 formándose un precipitado color negro verdoso.

Yong y Zheng ^[117] produjeron calcogenuros de cobre cristalinos mediante la síntesis asistida por técnica microondas. En un balón se mezcló cobre, selenio y telurio en polvo junto con etilendiamina para activar las superficies de metal y los calcogenuros, luego se llevó el balón a un horno microondas donde se irradia durante dos minutos. La difracción de rayos X (DRX) reveló la formación de las fases CuSe y Cu_2Te , también se realizó el análisis por microscopia electrónica de transmisión (MET) dando un tamaño promedio de 30 nm para ambas fases las cuales presentaron la forma de hojas.

Sonia y Suresh ^[118] prepararon nanopartículas de CuSe utilizando el método de condensación por reflujo. El experimento consistió en preparar por separado dos soluciones, la primera se preparó al mezclar cloruro de cobre y etilenglicol. En la segunda solución se disolvió selenio en polvo con hidracina la cual reduce el Se^0 a Se^{-2} . Seguidamente las dos soluciones se mezclaron y se llevaron a un sistema de reflujo durante 4, 8 y 12 horas a una temperatura de 50 °C dando como producto un precipitado de color negro, la misma experiencia se realizó también a 70 y 90 °C. El análisis de la morfología mediante la microscopia electrónica de barrido (MEB) reveló que a 50 °C la muestra presentó estructura irregular de hasta 2 μm , a 70 °C aparecieron nanopartículas porosas con un tamaño entre 1 a 1.5 μm y cuando la temperatura fue de 90 °C las nanopartículas presentaron formas esféricas. El tamaño promedio de las nanopartículas determinado mediante la microscopia electrónica de transmisión (MET) estuvo en el rango de 20-40 nm. A través de la espectrofotometría UV-Vis y el ploteo de Tauc se determinó la banda de energía prohibida directa estando entre 2.34 y 3.05 eV.

Xuebo y Cui en la República de China ^[119] sintetizaron nanoestructuras de seleniuro de cobre mediante la vía microondas, en un recipiente de cuarzo se mezclaron oleato de cobre, selenio en polvo y dimetilformamida. El recipiente se trasladó a un microondas donde se programó la temperatura del sistema a 100 °C, bajo una frecuencia de 2.45 GHz e irradiando durante 30 minutos. La difracción de rayos X (DRX) reveló la formación de la fase tetragonal Cu_3Se_2 , a partir de las imágenes TEM y FESEM se observó que las nanoestructuras tenían forma de nanoplatos con un largo de 700 a 1000 nm y un espesor de 17 nm.

Kumar ^[120] mediante el método solvotermal sintetizaron nanoestructuras del sistema Cu-Se utilizando diferentes sales de cobre como cloruro de cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre, acetato de cobre y cobre elemental con selenio en polvo. En la síntesis se mantuvo la relación de agua, etilenglicol e hidracina en la proporción 7:2:1. Cada experimento fue realizado por separado manteniendo una temperatura de 100°C por 12 horas. Así, por ejemplo al reaccionar el cloruro de cobre con selenio en polvo se obtuvo nanoplacas hexagonales uniformes de CuSe , con una longitud de 240–320 nm y espesor de 30-40 nm. En cambio, la reacción entre el sulfato de cobre y selenio origina la fase CuSe que también tenía forma de placas hexagonales pero con una longitud 400-500 nm y espesor de 100-150 nm. Del mismo modo,

empleando nitrato de cobre y selenio se obtuvieron nanoplacas de Cu_{2-x}Se y los análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET) revelaron que las placas tenían forma hexagonal deformada con una longitud 200 – 400 nm y espesor de 60 nm. Al usar acetato de cobre y selenio se obtuvo Cu_2Se con un alto rendimiento de crecimiento y cristalización con una longitud 180 -210 nm y espesor de 40 nm. Finalmente, al reaccionar cobre metálico con selenio se obtuvieron placas hexagonales con una longitud y espesor de 300-700 nm respectivamente. Entonces, comparando las imágenes de todos los productos anteriormente mencionados, se indica que el tamaño de las placas varía mientras que la forma se cambia debido al uso de diferentes fuentes o precursores de cobre.

Yeong y Byung ^[121] sintetizaron nanopartículas de seleniuro de cobre mediante la técnica del poliol vía microondas. Utilizando como precursor acetato de cobre, acetato de indio, selenio en polvo y como disolventes polioles como EG, PG, TEG los cuales tienen la función de disolver a los precursores y sirvieron como medio de reacción donde se absorbía la energía microondas. Todos los reactivos se mezclan en un recipiente de teflón, el cual se calentó con irradiación microondas. Los productos fueron caracterizados mediante la difracción de rayos X (DRX) que reveló la formación de las fases CuSe y CuInSe_2 . El tamaño promedio y la forma de las partículas se determinaron mediante la microscopia electrónica de transmisión (MET) dando un tamaño de 80 nm, mientras tenían una forma de grano con porosidades.

Yi-Hong y Zhen-Hua en China ^[122] reportaron la producción de aleaciones termoeléctricas por la combinación de dos técnicas la mecanosíntesis (MS) y la Sinterización. En un recipiente de acero inoxidable se agregaron polvos de cobre, selenio y azufre en diferentes proporciones manteniendo la composición química $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$. Por lo tanto, se prepararon mezclas cuando $x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ y 1 . Los polvos fueron molidos utilizando un molino de sistema planetario durante 2 horas a 425 rpm, manteniendo la relación bolas/carga de 20:1. Los productos se caracterizados por difracción de rayos X (DRX) los cuales demostraron la formación de las fases $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. Cuando se produjo el producto $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7}$ apareció la fase impura $\text{Cu}_{1.5}\text{Se}$, esto se produce principalmente por el incremento del azufre haciendo que disminuya la solubilidad de la fase conformada por CuS en la muestra. Luego se emplea la Sinterización en las muestras molidas y al analizar por difracción de rayos X (DRX) se reveló que los picos tuvieron mayor nitidez sin la presencia de alguna impureza formada. El material tuvo una morfología porosa la cual se observó con el análisis de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC).

Bernardini, G y Catani, A ^[123] determinaron las relaciones entre las fases del sistema Cu-Se mediante experimentos en tubos de sílice en el vacío. El experimento se realizó hasta una temperatura máxima de 1100 °C y se obtuvo del análisis térmico diferencial de sus componentes puros y mezclas. La fase Cu_2Se sufre una transformación polimórfica a 150 °C,

la simetría de la forma por debajo de 150 °C aún no se conoce y la simetría de la forma por encima de 150 °C es cúbica con una estructura de tipo fluorita. La forma no estequiométrica Cu_{2-x}Se cúbico, con la variable x en un rango muy estrecho, a temperatura ambiente y la fase tetragonal Cu_3Se_2 se descompone en Cu_{2-x}Se y CuSe a 150 °C. Por debajo de 60 °C se forma la fase CuSe hexagonal, también la fase CuSe ortorrómbica de mayor temperatura se funde inesperadamente (incongruentemente) a 387 °C formando Cu_{2-x}Se y un líquido rico en Se. Por último la fase CuSe_2 ortorrómbica se funde inesperadamente (incongruentemente) a 347 °C formando CuSe y un líquido rico en Se. La presencia del punto eutéctico a 523 °C se dedujo de las curvas de calentamiento y enfriamiento térmico diferencial.

En Taiwán ^[124], el grupo de investigación de Chang-Ting sintetizaron cristales de seleniuro de cobre empelando el método Hot – injection. El primer paso del experimento consistió en preparar el precursor catiónico al mezclar acetato de cobre con TEG y calentarlo a 100 °C durante 1 hora. En la siguiente etapa en un balón de tres bocas de 250 ml se preparó el precursor aniónico para el cual se mezcló selenio y PVP en 100 mL de TEG. Luego el balón se conectó a un condensador de reflujo y se calentó a 230 °C por 1 hora. Entonces, la solución del precursor catiónico se inyectó inmediatamente al balón con el precursor aniónico además se agregó TETA a la temperatura de 230 °C durante 1 hora. Los productos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), los cuales mostraron la influencia de la cantidad añadida de reductor en el experimento, se formaron las fases CuSe_2 , CuSe , Cu_3Se_2 , $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ y Cu_{2-x}Se . Las imágenes MEB mostraron la formación de hojuelas hexagonales del seleniuro de cobre. A través de la microscopia electrónica de transmisión (MET) se determinó el tamaño que estuvo entre 0.8 y 3 μm . El análisis UV-Vis y ploteo de Tauc dio una energía de banda prohibida directa de 2.17eV.

Othani y Motoki ^[125] en la universidad de Okayama sintetizaron seleniuro de cobre por molienda mecánica. La molienda se realizó en un molino de sistema planetario para ello se utilizó bolas y un contenedor de ágata en donde se mezcló polvos de cobre y selenio en diferentes relaciones estequiométricas. La velocidad de rotación del molino fue de 2800 rpm durante 2 horas. El análisis por difracción de rayos X (DRX) reveló la formación de las fases $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, Cu_3Se_2 , CuSe y CuSe_2 .

Yue y colaboradores ^[126] en Estados Unidos produjeron películas delgadas de seleniuro de cobre mediante la técnica Langmuir-Blodgett. La primera etapa consistió en sintetizar nanoestructuras de seleniuro de cobre mediante la técnica poliol asistida por microondas, para ello se ultrasónica un recipiente que contiene etilenglicol se mezcló nitrato de cobre, dióxido de selenio y PVP. Entonces, la mezcla es transferida a un sistema microondas en donde se calienta a 190 °C por media hora. Además, se realizaron dos síntesis mediante la condensación por reflujo y autoclave empleando los mismos reactivos. A través de la difracción de rayos X (DRX) se identificó la formación de la fase Cu_2Se sintetizada mediante la técnica microondas, la fase CuSe por la técnica del autoclave y la fase Cu_{2-x}Se empleando el método por condensación por reflujo. El análisis por microscopia electrónica de transmisión (MET) reveló la forma de nanoplatos del CuSe y Cu_2Se y esférica de la fase Cu_2 .

x Se. Las películas fueron fabricadas al disolver Cu_2Se en etanol y distribuirlo en el canal del sistema Langmuir-Blodgett.

Harmanmeet ^[127] y Jaskiran realizaron la síntesis de nanoestructuras de Cu_2Se mediante la técnica de electrodeposición. En una celda electroquímica donde el ánodo fue de cobre y el cátodo fue recubierto por membranas de policarbonato, se agregó agua ultrapura en la cual se disolvió 0.2 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1M de SeO_2 y 10 gotas de H_2SO_4 . El voltaje aplicado fue de 0.6 V por 10 minutos a 60 °C. Los resultados por difracción de rayos X (DRX) revelaron la formación de la fase ortorrómbica Cu_2Se . La microscopía electrónica de barrido (MEB) mostraron la formación de nanocables, la espectrometría de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX) reveló que la composición de cobre fue de 63.02% y selenio 36.98%. A través del análisis UV-Vis y ploteo de Tauc se determinó la banda de energía prohibida directa e indirecta siendo de 2.8 eV y 3.4 eV respectivamente.

Kristl y Ban ^[128] en Eslovenia reportaron la producción de diferentes calcogenuros de cobre, para el caso de la nanoestructura del tipo cobre-selenio se sintetizaron al mezclar polvos de cobre y selenio con la relación Cu:Se = 1:2, en un recipiente que contenía bolas de carburo de tungsteno. El contenedor fue llevado a un molino de sistema vibratorio donde se molió el material durante 2 horas. El análisis mediante la difracción de rayos X (DRX) reveló que se formaron la fase CuSe , la fase ortorrómbica CuSe_2 y cubica CuSe_2 después de 15 minutos de molienda. A los 30 minutos disminuyeron las intensidades de los picos de la fase CuSe , los cuales desaparecieron por completo a los 60 minutos de molienda. Después de las dos horas de molienda prevaleció la fase cubica CuSe_2 . Mediante la microscopía electrónica de transmisión (MET) se determinó el tamaño promedio de la partícula siendo de 17 nm.

Murali ^[129] y un grupo de investigadores sintetizaron por primera vez películas de Cu_2Se utilizando el método de galvanoplastia aplicando la técnica Doctor Blade. Las temperaturas de deposición se variaron entre 30 a 80 °C y el espesor de las películas variaron entre 2.0 a 2.5 μm . Mediante la difracción de rayos X (DRX) se determinó que tenía una estructura cristalina cúbica y las propiedades ópticas fueron obtenidas por mediciones de absorbancia y longitud de onda, las cuales indicaron un valor de banda prohibida directa en 2,18 eV, mientras que el valor de la resistividad disminuyó con la temperatura de deposición.

Kalenga y Govindraju en la universidad de Witwatersrand ^[130], sintetizaron nanoestructuras de seleniuro de cobre para la fabricación de dispositivos Schottky. En un recipiente de teflón se mezcló tri-n-octilfosfina, cloruro de cobre y trietanolamina, luego se colocó dentro del microondas calentado el vial por 10 minutos a una potencia de 500 vatios. El siguiente paso fue enfriar el sistema para agregarle selenio y calentar nuevamente el recipiente por 10 minutos a una potencia de 600 vatios. El producto obtenido fue caracterizado por la difracción de rayos X (DRX) revelando la formación de la fase cubica Cu_{2-x}Se , a partir de la la microscopía electrónica de transmisión (MET) se observó la forma hexagonal de la partícula y el diámetro promedio del cristalito fue de 4.5 nm.

Tabla 6. Lista y condiciones de los antecedentes.

Año	Autor	Reactivos	Condiciones experimentales	Productos
2013	L. Jing	Pieza de cobre, Selenio en polvo, alcoholes ciclohexílico, isopropilo y bencílico.	Calentamiento vía microondas, T=160 °C, t=10 min	Dendritas de Cu ₂ - _x Se y escamas hexagonales de CuSe
2014	L. Yong-Quiang	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O, SeO ₂ , oleilamina.	Calentamiento vía microondas, T=180 °C, t=1 h	Nanohojas hexagonales de CuSe entre 200-500 nm X 400-800 nm, espesor 55 nm.
2004	K.D. Machado	Selenio y cobre en polvo.	Mecanosíntesis, t =72 h	Cu ₂ Se y CuO
2012	R. Fengxia	CuSO ₄ .5H ₂ O, Se ₂ O ₃ , AA.	Reducción química a temperatura ambiente, t=90 min.	Nanoestructuras esféricas de Cu ₂ Se con un tamaño de 75 nm.
2002	Z. Yong	Cobre, selenio, telurio en polvo, etilendiamina.	Calentamiento vía microondas, t=2 min	Nanoestructuras como hojas de CuSe y Cu ₂ Te con un tamaño promedio de 30 nm.
2013	S. Sonia	CuCl ₂ , selenio en polvo, etilenglicol, hidracina.	Condensación por reflujo, T ₁ =50 °C, T ₂ =70 °C, T ₃ =90 °C, t=12 h	Nanoestructuras porosas con forma esférica de CuSe entre 1 a 1.5 µm.
2007	C. Xuebo	oleato de cobre, selenio en polvo y dimetilformamida	Calentamiento vía microondas, T=100 °C, t=30 min	Nanoplatos de Cu ₃ Se ₂ de 700-1000 nm con un espesor de 17 nm

2010	P. Kumar	CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Cu, $\text{Se}_{(s)}$	Método solvothermal, $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t=12\text{ h}$	Nanoplacas hexagonales de CuSe, Cu_{2-x}Se , Cu ₂ Se entre 240 y 700 nm.
2013	S. Yeong	Acetato de cobre, acetato de indio, selenio en polvo, EG, PG, TEG.	Técnica del poliol con calentamiento vía microondas.	CuSe y CuInSe ₂ con porosidades, tamaño promedio de 80 nm.
2016	J. Yi-Hong	Selenio, cobre y azufre en polvo.	Mecanosíntesis, $t=2\text{ h}$, 425 rpm	Aleaciones con morfología porosa de Cu _{1.8} Se, Cu _{1.8} Se _{0.7} S _{0.3} , Cu _{1.8} Se _{0.5} S _{0.5} , Cu _{1.8} Se _{0.3} S _{0.7} , Cu _{1.8} Se _{0.1} S _{0.9} , Cu _{1.8} S.
2015	Y. Chang- Ting	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, TEG, Selenio en polvo, PVP, TETA.	Método Hot – injection, $T=230$ $^\circ\text{C}$, $t=2\text{ h}$	Cristales con forma de hojuelas experimentales de CuSe ₂ , CuSe, Cu ₃ Se ₂ , Cu _{1.8} Se y Cu_{2-x}Se y un tamaño entre 0.8 y 3 μm .
1995	T. Othani	Polvos de cobre y selenio	Mecanosíntesis, $t=2\text{ h}$, 2800 rpm	Cu _{1.75} Se, Cu ₃ Se ₂ , CuSe y CuSe ₂ .
2016	Z. Yue	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 , etilenglicol, PVP.	Técnica del poliol con calentamiento vía microondas, $T=190\text{ }^\circ\text{C}$, $t=30\text{ min}$	Nanoplatos CuSe, Cu ₂ Se y esferas de Cu_{2-x}Se .

2013	K. Harmanmeet	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y SeO_2	Técnica de electrodeposición, 0.6V, T=60 °C, t=10 min	Nanocables de Cu_2Se
2013	M. Kristl	Cobre y selenio en polvo	Mecanosíntesis, t=2 h	CuSe_2
2009	K.R. Murali	CuCl_2 y SeO_2	Método de galvanoplastia	Películas de Cu_2Se entre 2 a 2.5 μm .
2014	M. Kalenga	CuCl_2 , tri-n-octilfosfina, trietanolamina, selenio en polvo	Calentamiento vía microondas, t=10 min, 500 vatios	Nanoestructuras con forma hexagonal de Cu_{2-x}Se
1968	G. Bernandini	Cobre y selenio en polvo	Experimentos en tubos de sílice en el vacío.	Cu_2Se , Cu_{2-x}Se , CuSe , CuSe_2

6 DISEÑO Y SÍNTESIS

6.1 Equipo de mecanosíntesis (MS)

El equipo utilizado para la mecanosíntesis (MS) es el molino de sistema vibratorio marca Mixer/Mill, modelo SPEX 8000M (Figura 40), el cual se encuentra en el laboratorio de mecanosíntesis de la Facultad de Ciencias Físicas ubicado en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo tiene como componentes principales un motor marca AC Motor (SER2A95), un brazo mecánico de acero inoxidable endurecido que imparte movimiento en diferentes direcciones cuando sujeta mediante una abrazadera al contenedor cilíndrico de base plana y un ventilador convencional el cual se emplea para evitar la subida de temperatura del equipo durante la molienda. Las principales especificaciones del equipo de molienda se presentan en el anexo 12.2. Además, para evitar la contaminación de los materiales de partida la preparación y extracción de las muestras se realizan dentro de una caja de guantes, la cual tiene dos conexiones una a la bomba de vacío y la otra a un balón de gas inerte argón.



Figura 40. a) Molino de sistema vibratorio modelo SPEX 8000M; b) Motor y brazo mecánico; c) Cámara de guantes; d) Cilindros para gases.

6.2 Equipo de microondas (MW)

El equipo utilizado para la técnica química es un horno de microondas modificado marca SANSUNG, modelo AMW784S, que trabaja con una fuente eléctrica de 220V, 2.45 GHz y 1,2 kilovatios. Este horno ha sido adaptado para usarlo en síntesis química, perforando su

parte superior con la finalidad de acoplarlo a un sistema de reflujo con refrigerante tipo Allihn mediante una de las entradas 14/23 del conector en forma de Y (Figura 41). Este conector es el nexo que permite cerrar el sistema reflujo por su entrada inferior conectando el balón de 250 mL ubicado en la cavidad del microondas. La parte inferior del horno esta perforado para acoplar un agitador magnético marca AREX, el cual se utiliza a una frecuencia menor a 500 rpm durante la síntesis para homogenizar el medio de la reacción.

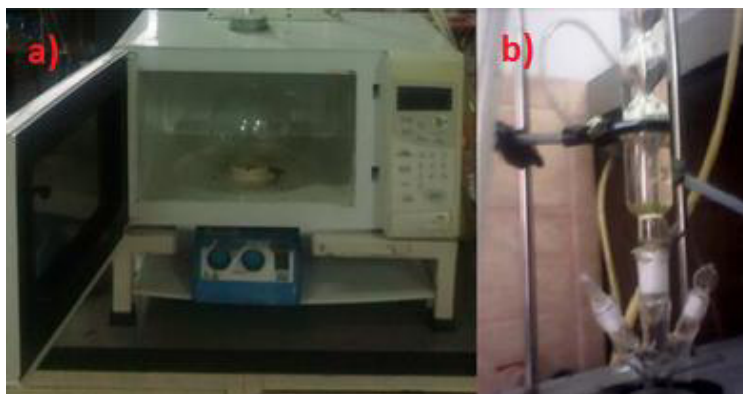


Figura 41. a) Microondas modificado; b) refrigerante Allihn.

6.3 Equipo ultrasonido

El equipo ultrasonido (Figura 42) utilizado para mejorar la homogeneidad y dispersión de las partículas fue el Ultrasonic Processor que tiene una punta ultrasónica CV17 la cual aplica 600 vatios de potencia, 20 KHz de frecuencia ultrasónica e irradiación efectiva con un pulso ultrasónico del 40%.



Figura 42. Equipo ultrasonido.

7 PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Equipos

- Espectrofotómetro marca Thermo Scientific, modelo Genesys S10.
- Balanza analítica marca Kern, modelo AB 120-4.
- Equipo ultrasonido marca Ultrasonic Processor, modelo GE 600.
- Difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo D8-Focus.
- Microscopio electrónico de barrido, marca Thermo Scientific, modelo FEI Quanta-650.
- Espectrómetro de fluorescencia por rayos X, marca Amptek Experimenter's XRF Kit.
- Estufa.
- Agitador magnético.

7.2 Materiales

- Un balón de base plana de 250 mL.
- Vasos de precipitado de 25, 50 y 100 mL.
- Fiolas de 25, 50 y 100 mL.
- Micropipeta de 5mL.
- Embudo con vástago.
- Espátula.
- Mortero.
- Embudo Schlenk.
- Matraz erlenmeyer de 250 mL.
- Tubos eppendorf.
- Contenedor cilíndrico con interior plano de acero inoxidable.
- 4 Bolas de acero de 0.0602 cm.
- Papel aluminio.
- Sistema para flujo de argón (cilindro de Ar, mangueras, válvulas).
- Papel filtro whatman 40.
- Celdas de cuarzo de 1 cm.



Figura 43. Contenedor cilíndrico.



Figura 44. Bolas de acero.

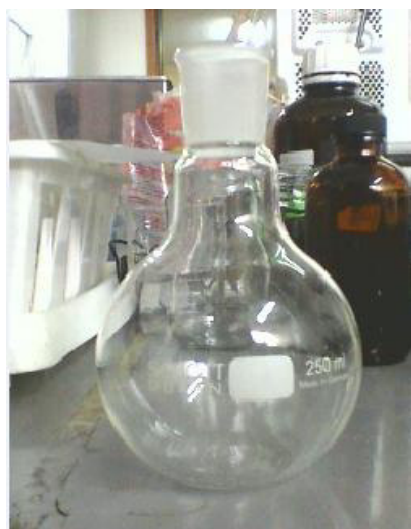


Figura 45. Balón de base plana.



Figura 46. Embudo Schlenk.

7.3 Reactivos

- Selenio en polvo (grado técnico).
- Cobre en polvo (grado de reactivo analítico).
- Etanol absoluto (grado de reactivo analítico).
- Acetato de cobre (grado técnico).
- Sulfito de sodio (grado reactivo analítico).
- Gas argón 5.0 (> 99,998%).



Figura 47. Polvos de cobre.



Figura 48. Solución de acetato de cobre.

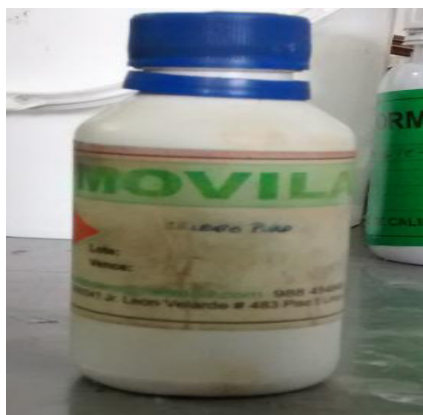


Figura 49. Selenio.

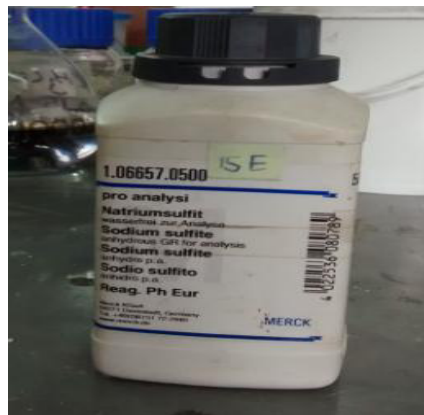


Figura 50. Sulfito de sodio.

7.4 Metodología

En la presente tesis se emplearon dos métodos para sintetizar nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio, el primer método es el químico mediante la síntesis asistida por microondas (MW), una técnica de bajo coste, rápida, eficaz, amigable con el medio ambiente que se emplea ampliamente en síntesis química. La otra técnica consiste en la mecano-síntesis (MS), un método para obtener materiales tales como: aleaciones, soluciones sólidas extendidas y/o amorfas, fases nanovítreas, cuasicristales siendo las aleaciones las más producidas por sus aplicaciones tecnológicas.

7.4.1 Metodología para la síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio mediante técnica microondas (MW)

En este método se realizaron una serie de experimentos cambiando la relación de cobre y selenio para sintetizar nanoestructuras de tipo cobre-selenio. En la primera muestra sintetizada CuSe (A) se mantuvo la relación Cu:Se = 1:1, el inicio de la síntesis consiste en la reducción del selenio por acción del Na_2SO_3 a través de irradiación microondas (MW) para producir Na_2SeSO_3 , este compuesto por acción de la temperatura y pH se descompone y libera iones Se^{2-} los cuales reaccionan en una siguiente etapa con los iones cobre provenientes del acetato de cobre para obtener las nanoestructuras de seleniuro de cobre mientras se irradia microondas (MW). Empleando el mismo procedimiento se realizaron dos experiencias más (Véase anexo 12.3) que corresponden a las muestras CuSe (B) y CuSe (C) empleando el mismo procedimiento manteniendo fija la potencia de irradiación, tiempo y temperatura pero cambiando la relación Cu:Se y la cantidad de agente reductor.

7.4.2 Metodología para la síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio por mecano-síntesis (MS)

La mecano-síntesis (MS) se realizó empleando un molino de sistema vibratorio modelo SPEX 8000M, el experimento comenzó con el cálculo de la masas de cada elemento que forma parte del seleniuro de cobre, manteniendo la relación Cu:Se = 2:1. Luego de pesar los polvos de cobre y selenio se molieron durante 1, 3, 6, 9 y 12 horas bajo atmosfera inerte saturado con argón, en el transcurso de la molienda los polvos fueron aplanados y pasan procesos de fracturación y soldadura dando lugar a reacciones en estado sólido obteniendo seleniuro de cobre. Además, en cada intervalo de tiempo se tomaron pequeñas muestras para evaluar el desarrollo de dicha molienda mediante difracción de rayos X (DRX), espectrometría de rayos por dispersión de energía X (EDX), microscopia electrónica de barrido (MEB), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrofotometría UV-Vis.

7.4.3 Metodología para la determinación de la energía prohibida

El cálculo de la energía prohibida de las nanoestructuras de seleniuro de cobre se obtienen al caracterizar las muestras por espectrofotometría UV-Vis, el procedimiento consiste en pesar 0.0803 gr de seleniuro de cobre sintetizado para luego dispersarlo en etanol absoluto con asistencia de un equipo ultrasonido. La dispersión de seleniuro de cobre se lleva a una fiola

de 100 mL, la cual se enraza con etanol dando una concentración de 3.89 mmol/L y a partir de esta dispersión inicial se preparó otras 4 dispersiones de seleniuro de cobre cuyas concentraciones fueron 1.945, 0.972, 0.486, 0.243 mmol/L. A cada uno de ellos se les mide la absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis realizando un barrido completo de 200 a 1000 nm a velocidad media con intervalo de 1 nm para identificar al pico característico el cual absorbe radiación entre 200 y 300 nm. Por último, con los datos de absorbancia y longitud de onda obtenidos de las lecturas se realiza el ploteo de Tauc para determinar la energía prohibida directa.

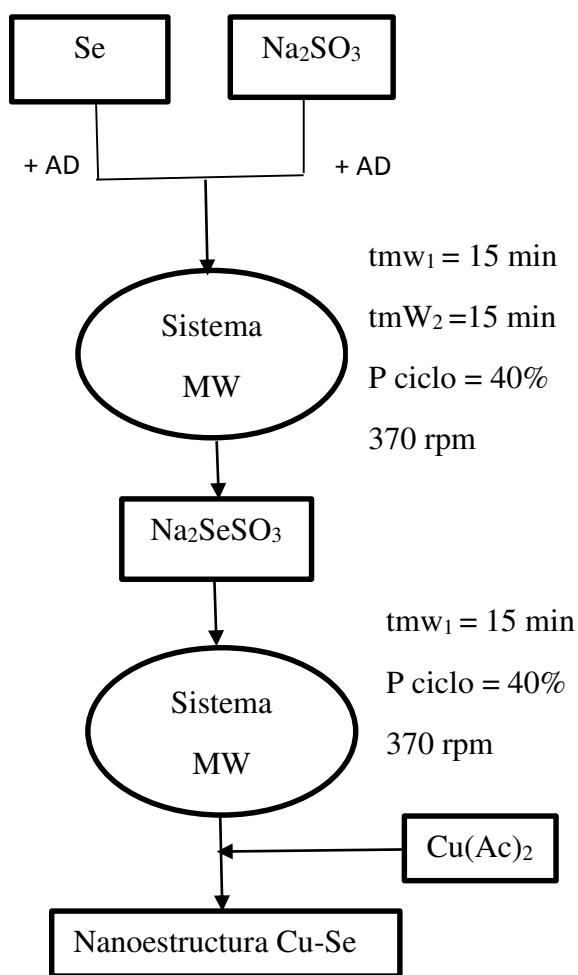


Figura 51. Diagrama de flujo para la técnica microondas.

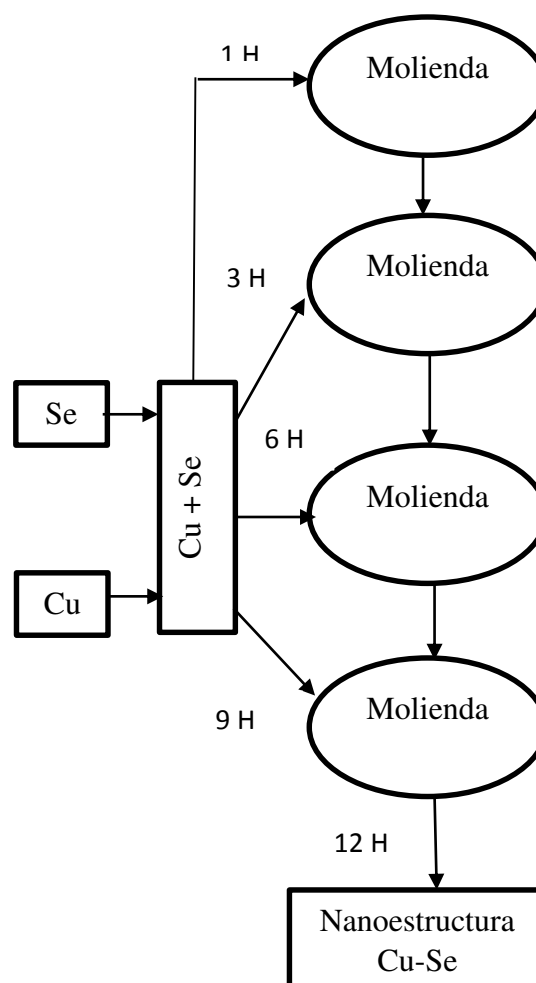


Figura 52. Diagrama de flujo para la mecano-síntesis.

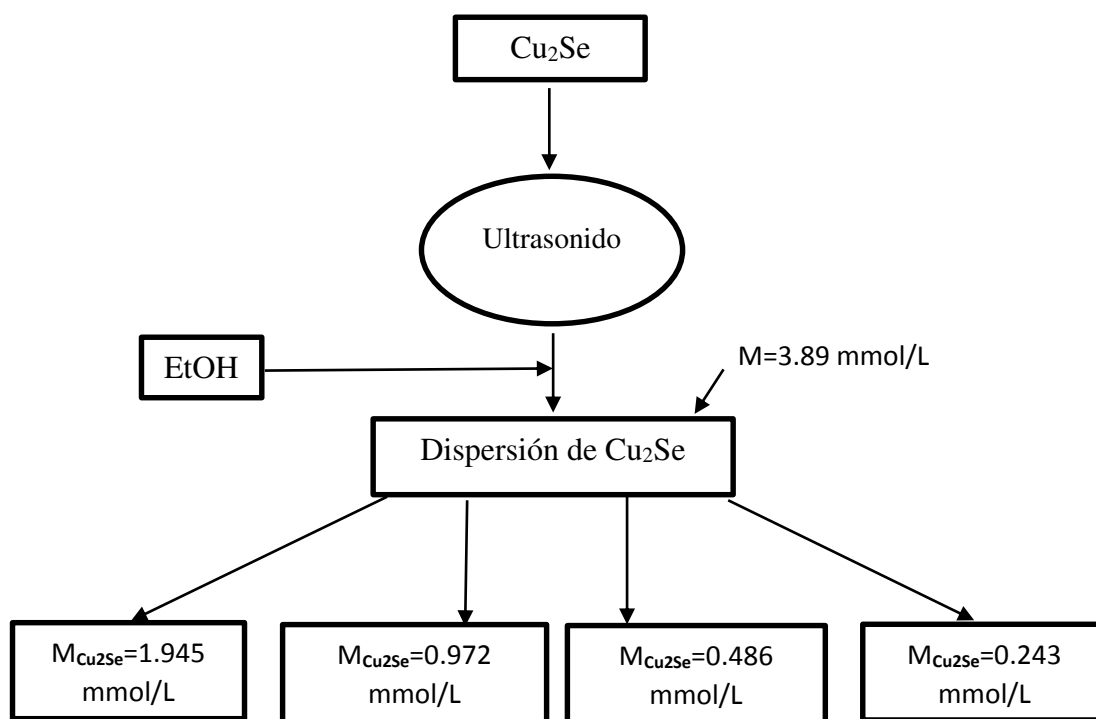


Figura 53. Diagrama de flujo para la determinación de la energía prohibida.

7.5 Síntesis de nanoestructuras

7.5.1 Síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio mediante técnica microondas (MW)

Para esta experiencia se trabajó con la relación Cu:Se = 1:1, primero se preparó el Na_2SeSO_3 , esta solución se obtuvo al disolver 0.263 g de selenio (0.0033 mol) en polvo con 50 mL de una solución de sulfito de sodio 1,1M (0.055 mol) en un vaso de precipitado de 100 mL. La mezcla resultante de color negro con un pH > 9, se homogenizó por agitación magnética durante 10 minutos y se vertió en un balón base plana de 250 mL.

Seguidamente se armó el sistema y una vez colocado el balón dentro del microondas se irradia con una potencia de 40% durante dos intervalos de 15 minutos. Al finalizar el tiempo se observó que la solución se tornó transparente, entonces en un vaso de precipitado de 100 mL aparte se disolvió 0.751 g de acetato de cobre (conteniendo 4.1 mmol de cobre) en 50 mL de agua destilada. La solución transparente de Na_2SeSO_3 (Figura 54) se irradia con una potencia de 40% (15 minutos) y mientras se aplicaba la radiación microondas se adicionó la solución de acetato de cobre de manera constante utilizando un embudo Schlenk, luego se irradia por otros 15 minutos y se observó la formación de un precipitado negro en el balón (Figura 55).



Figura 54. Selenosulfato de sodio. (Fuente propia)



Figura 55. Seleniuro de cobre. (Fuente propia)

Por último se filtró el precipitado en un matraz erlenmeyer utilizando papel filtro y lavándolo con 15 mL de agua destilada caliente y 10 mL de etanol absoluto. El papel filtro con el producto fue secado en una estufa a 80 °C durante 20 minutos (Figura 56) entonces se pesó el papel obteniendo 0.639 g de producto siendo el rendimiento 50.74%. Luego, se sometió a

tratamiento térmico a la muestra colocándola solo el producto sin el papel filtro en un crisol que se llevó a una mufla y se calentó aproximadamente 2 horas a 800 °C.

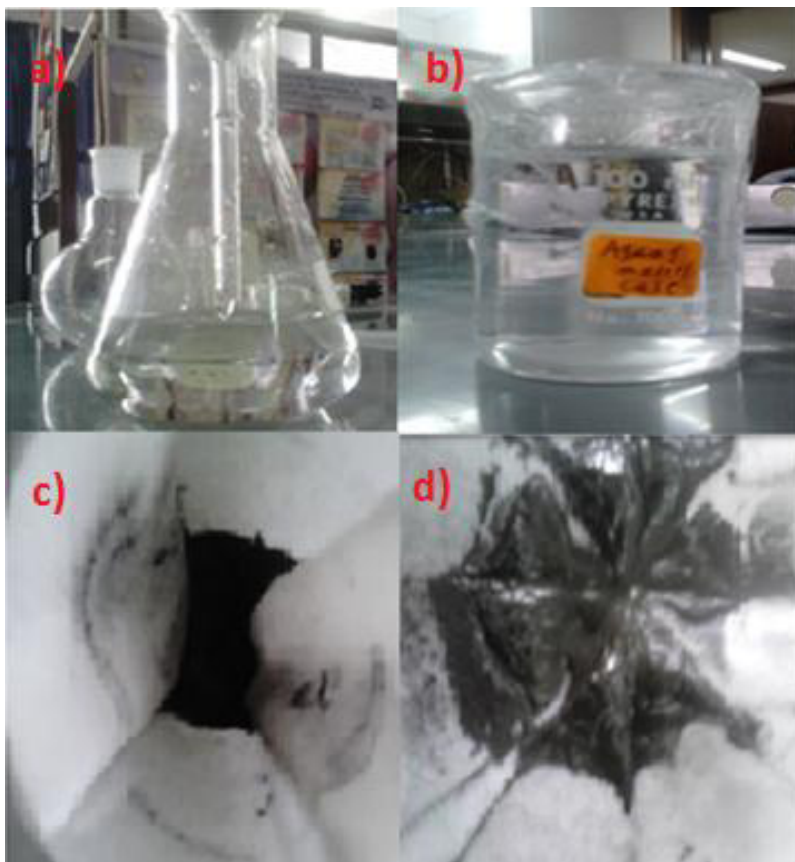


Figura 56. a) Filtración en caliente; b) Aguas madres de seleniuro de cobre; c) Precipitado negro de seleniuro de cobre; d) seleniuro de cobre seco. (Fuente propia)

7.5.2 Síntesis de nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio por mecano-síntesis (MS)

El experimento comenzó con el cálculo de la composición en porcentaje atómico de cada elemento que forma parte de la nanoestructura Cu_2Se :

$$\%Se = \left(\frac{M_{Se}}{M_{Se} + M_{Cu}} \right) * 100 \quad (29)$$

$$\%Se = \left(\frac{78.96}{78.96 + 63.546} \right) * 100 = 38.32\% \quad (30)$$

$$\%Cu = 100\% - 38.32\% = 61.68\% \quad (31)$$

Luego la cantidad de masa de cada elemento se halló mediante:

$$m_{Se} = (38.32 \%) * masa_{total} \quad (32)$$

$$m_{Cu} = (61.68 \%) * masa_{total} \quad (33)$$

Seguidamente se calculó la masa total mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{bolas}{Carga} = \frac{masa_{total\ de\ bolas}}{masa_{total}} \quad (34)$$

La relación bolas/carga ^[134] utilizada fue de 10:1 y se pesó 4 bolas de acero endurecido con las características mostradas en la tabla 7:

Tabla 7. Características del medio de molienda.

Bolas	Masa (g)	Radio (cm)
Bola 1	8.2862	0.611
Bola 2	8.2894	0.602
Bola 3	8.2846	0.605
Bola 4	8.2872	0.609

A partir de la tabla 7 la masa total de las bolas es 33.1474 gramos, luego reemplazando en la ecuación (34):

$$\frac{10}{1} = \frac{33.1474}{masa_{total}} \quad (35)$$

$$masa_{total} = 3.3147\ g \quad (36)$$

Reemplazando este valor en las ecuaciones (32) y (33) se obtiene:

$$m_{Se} = (38.32 \%) * 3.3147 = 1.2702\ g \quad (37)$$

$$m_{Cu} = (61.68 \%) * 3.3147 = 2.0445\ g \quad (38)$$

A partir de los pesos en (37) y (38) se pesó aproximadamente 2.0448 g de cobre y 1.2704 g de selenio en polvo. Entonces los polvos elementales pesados junto con 4 bolas de acero endurecido se colocaron dentro de una caja de guantes, en la cual primero se creó un vacío de 0.05 bar por acción de una bomba acoplada y segundo se saturó con gas argón, bajo estas condiciones se echaron los polvos y las bolas en el contenedor cilíndrico con interior plano

y se selló. Luego se sujetó el contenedor con el brazo mecánico del molino de sistema vibratorio SPEX 8000M, se inició el proceso de molienda el cual consistió en 30 minutos de molido y 10 minutos de pausa. El tiempo total de molienda fue de 12 horas en las cuales se realizaron monitoreos para evaluar el desarrollo de la molienda mediante el retiro de pequeñas cantidades de muestra en tubos eppendorf (Figura 57) en el interior de la caja de guantes en los intervalos de 0, 1, 3, 6, 9 y 12 horas, siendo para tiempo de 0 horas el blanco.



Figura 57. Muestras extraídas de seleniuro de cobre a diferentes tiempos. (Fuente propia)

8 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Las nanoestructuras de seleniuro de cobre se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectrometría de rayos X por dispersión de energía (EDX) y espectrofotometría UV-Vis para determinar las fases estructurales, composición química, morfológica y sus propiedades físicas como la determinación de la banda de energía prohibida. La caracterización de los productos mediante la difracción de rayos X (DRX) permitió confirmar la presencia de las distintas fases de seleniuro de cobre formadas durante cada experimento, en la Figura 58 se observa la mezcla de fases que pertenecen al difractograma de la muestra CuSe (A) en la cual se mantuvo la relación Cu:Se = 1:1. La primera corresponde a la fase Cu_3Se_2 ($P\bar{4}21m$) tetragonal tipo umangita (JCPDS No. 19-402) ^[131] presenta picos de difracción con mayor intensidad en $2[\Theta] = 25.05, 27.87, 28.74, 39.65, 49.89$ y $51,52^\circ$ que tienen por planos a (101), (200), (111), (220), (311), (202). La segunda fase Cu_2Se ($F\bar{3}mm$) cubica tipo berzelianita (JCPDS No. 88-2043) ^[116] muestra picos con alta intensidad en $2[\Theta] = 26.96$ y 44.79° con planos correspondientes a (111) y (220).

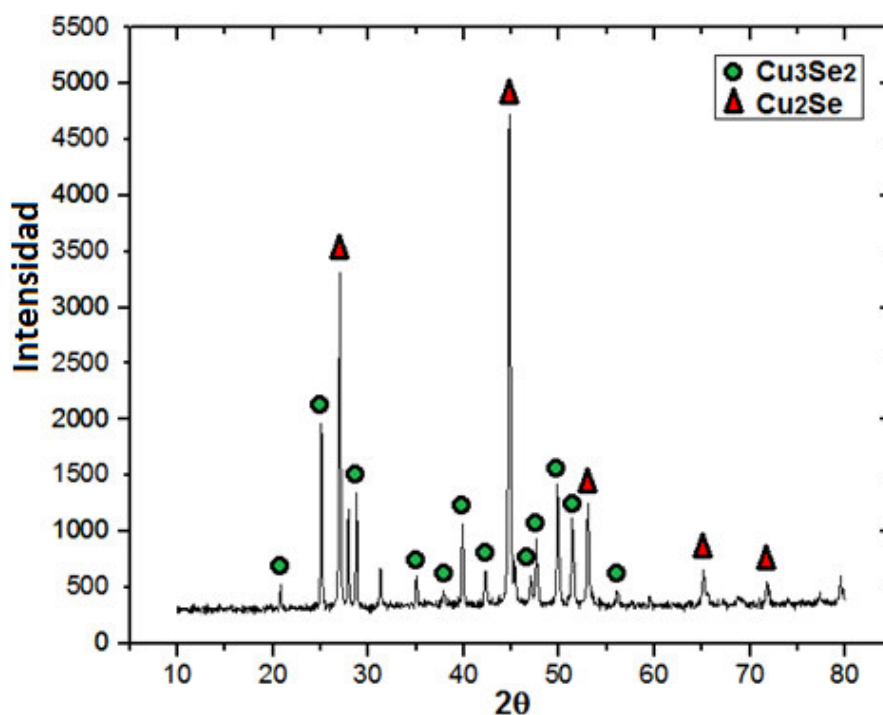


Figura 58. Difractograma de Rayos X de la muestra CuSe (A).

El difractograma de la Figura 59, presenta la mezcla de dos fases que pertenecen a la muestra CuSe (B) en la cual a diferencia de la primera muestra sintetizada se realizó un cambio en la

relación cobre/selenio a Cu:Se=2:1. La fase $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ($F4\bar{3}m$) cubica tipo berzelianita (JCPDS No. 71-0044) ^[132] tiene picos de difracción característicos en los ángulos $2[\Theta] = 26.93, 44.74$ y 52.24° dados por los planos (111), (220) y (331). El difractograma de rayos X también reveló la coexistencia de la fase Cu_3Se_2 ($P\bar{4}21m$) tetragonal tipo umangita (JCPDS NO. 19-402) ^[131] donde se puede observar que los picos de la fase presentan menores intensidades en comparación a lo mostrado en la Figura 58.

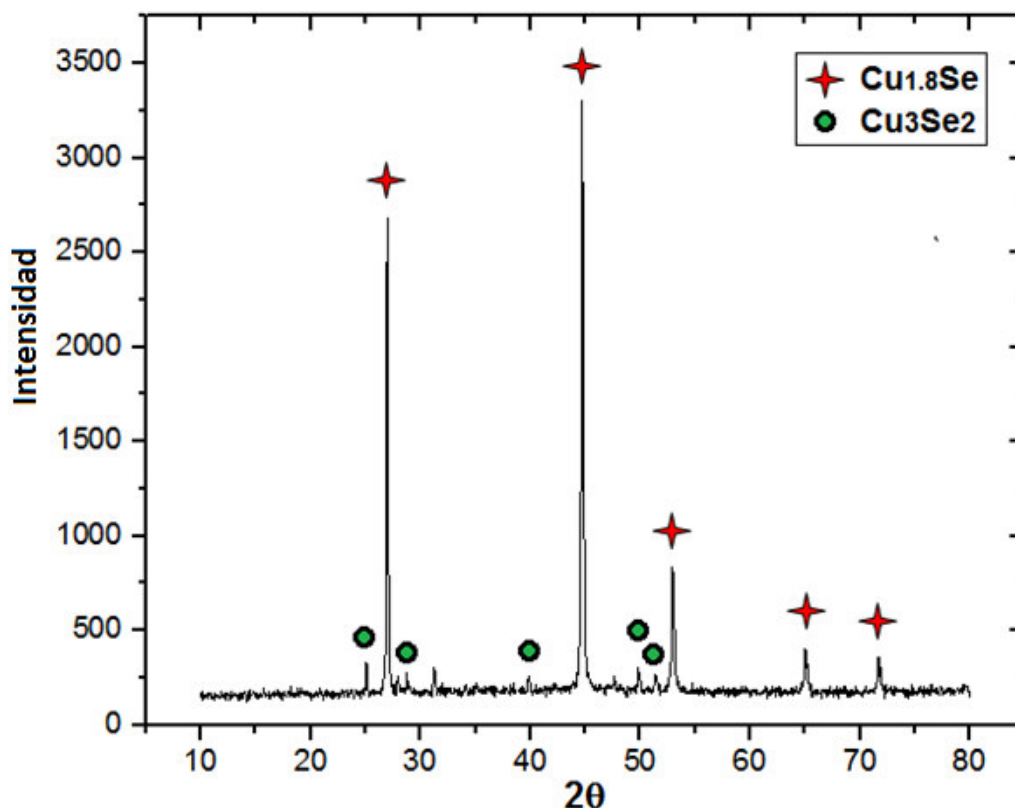


Figura 59. Difractograma de rayos X de la muestra CuSe (B).

En la Figura 60, se observa el difractograma de rayos X de la muestra CuSe (C) en la cual se volvió a cambiar la relación a Cu:Se = 3:2. El difractograma indica la presencia de una sola fase pura formada mediante la técnica microondas identificada como $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ($F4\bar{3}m$) cubica tipo berzelianita (JCPDS No. 71-0044) ^[132], la cual presenta picos con intensidades fuertes que aparecen en los ángulos $2[\Theta] = 26.93, 44.63$ y 52.88° correspondientes a los planos cristalinos (111), (200) y (220). Además, no aparece la fase Cu_3Se_2 que se presentaba en los anteriores difractogramas por lo tanto la nanoestructura $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ posee una mayor cristalinidad.

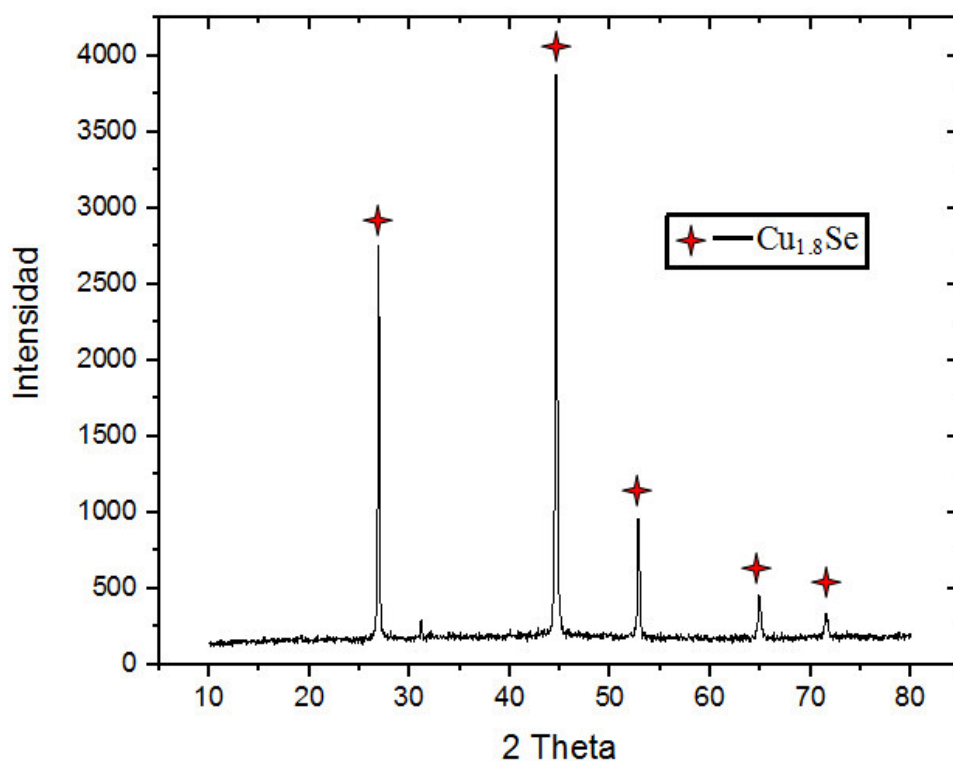


Figura 60. Difractograma de Rayos X de la muestra CuSe (C).

Los seleniuros de cobre pasan por transformaciones polimórficas al incrementar la temperatura como se indicó en 2.9, por ello se realizó tratamiento térmico a la primera muestra sintetizada CuSe (A) cuyo difractograma de rayos X observado en la Figura 58, presenta las fases Cu_2Se y Cu_3Se_2 . El resultado del calentamiento se observa en el difractograma de rayos X de la Figura 61, donde ambas fases desaparecieron dejando solo la señal del óxido de cobre, es muy probable que la fase Cu_2Se haya sufrido la transformación polimórfica a 150 °C y que haya ocurrido la ruptura del Cu_3Se_2 en Cu_{2-x}Se y CuSe. Sin embargo, el calentamiento rápido pasando el punto de ebullición del selenio (684,8 °C) produce el desprendimiento rápido del selenio en forma de gas quedando en la muestra solo el cobre produciendo Cu_2O . A partir de los difractogramas de rayos X se demuestra que el cambio realizado en la proporción Cu:Se durante el experimento tiene un efecto significativo en la formación de las fases de seleniuro de cobre pues en la muestra CuSe (A) empleando la proporción Cu:Se = 2:1, se formaron las fases $\text{Cu}_3\text{Se}_2 + \text{Cu}_2\text{Se}$, para el caso CuSe (B) con una proporción Cu:Se = 2:1 aparecieron la mezcla de fases $\text{Cu}_3\text{Se}_2 + \text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ y solo aparece una única fase de $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ en la muestra CuSe (C) al emplear la proporción Cu:Se = 3:2.

Por otra parte, la serie de difractogramas de rayos X en la Figura 62, pertenecen a la mezcla de polvos elementales que fueron molidos y posteriormente monitoreados durante diferentes intervalos de tiempo en el proceso de mecanosíntesis. Cuando $t=0$ h corresponde a la mezcla de partida por lo tanto solo aparecen las intensidades propias del cobre con estructura cubica centrada en la cara y selenio con estructura hexagonal.

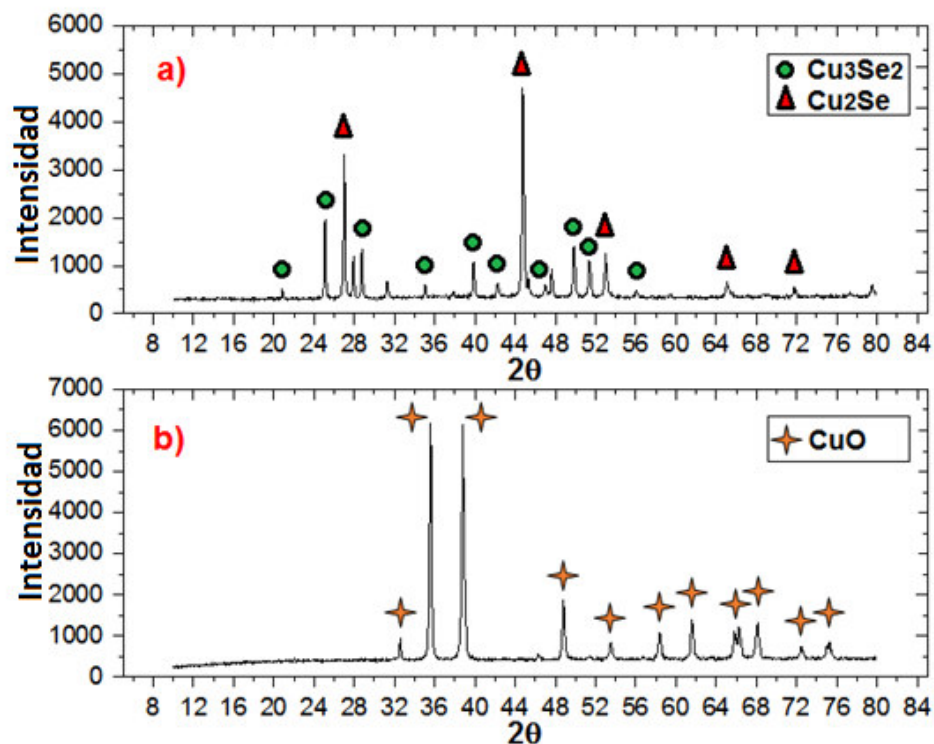


Figura 61. a) Difractograma de rayos X de la muestra CuSe (A) antes del tratamiento térmico; b) Difractograma de rayos X después de 2 horas a 800°C.

A 1 h de molienda, se puede observar la desaparición de las intensidades de los picos iniciales que evidencian la destrucción de los planos cristalográficos del Cu y Se para dar lugar a la formación de una nueva fase correspondiente a Cu_2Se ($F23$) cubica tipo berzelianita (JCPDS card 76-0136) ^[115] que se formó por el continuo impacto de las bolas contra los polvos elementales iniciales, también se produjo óxido de cobre probablemente al entrar la muestra en contacto con el aire al momento de realizar las mediciones en el equipo de difracción de rayos X (DRX). Durante los siguientes intervalos de tiempo predominó la existencia de la fase Cu_2Se , los picos característicos cada vez aumentaron sus intensidades y anchuras (Véase anexo 12.10) que se relaciona con el incremento de la cristalinidad y reducción de tamaño de

grano, los picos característicos se localizaron los ángulos $2[\Theta] = 26.54, 44.03, 52.15^\circ$ que tienen como coordenadas a los planos (111), (220) y (311) respectivamente.

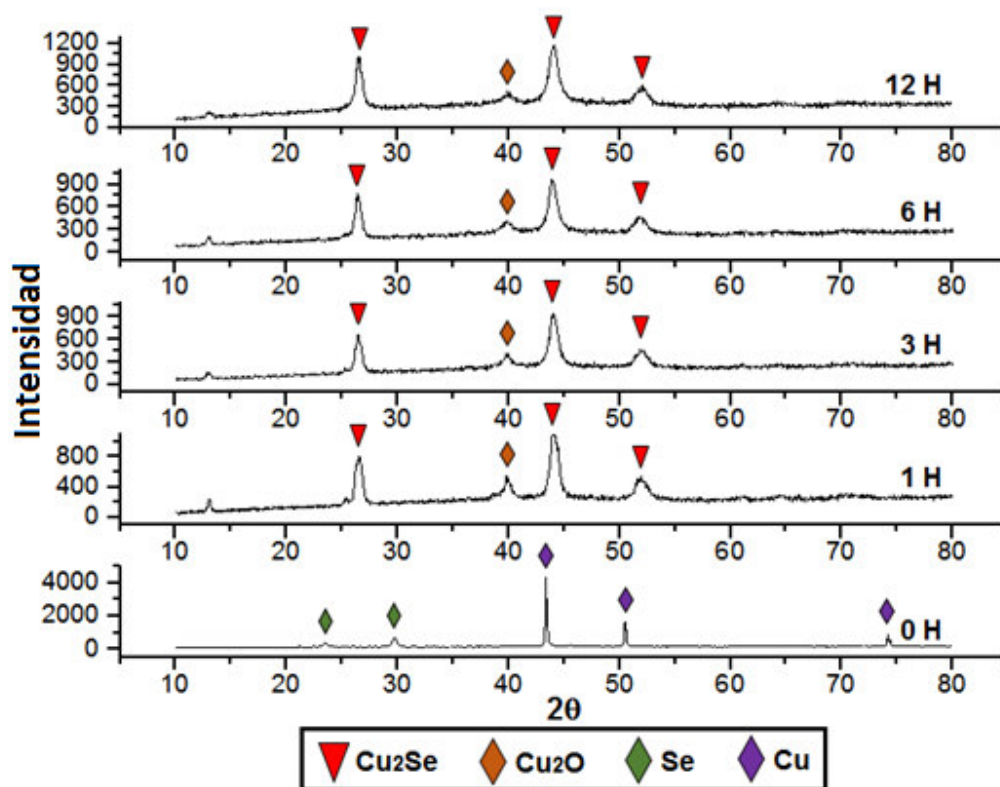


Figura 62. . Difractogramas de Rayos X de los polvos elementales antes y después de la molienda obtenidos en función del tiempo.

A partir de los difractogramas de rayos X se realizaron refinamientos por el método Rietveld con la finalidad principal de calcular el porcentaje peso de todas las fases de seleniuro de cobre presente en cada difractograma mostrado anteriormente. Primero se identificaron las fases presentes en cada difractograma utilizando el software Crystallographica Search-Match 2.1 (Véase anexo 12.4), luego se busca las fases en una base de datos cristalográficos y junto con los datos experimentales obtenidos son utilizados en el software MAUD 2.7 (véase anexo 12.5) para refinar y obtener los parámetros de importancia. Las Figuras 63, 64 y 65 pertenecen a los refinamientos realizados en los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas mediante la técnica microondas mientras la Figura 66, es el difractograma de rayos X refinado de la muestra molida 12 horas durante la mecano-síntesis. Además los principales parámetros obtenidos aplicando el refinamiento Rietveld son mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros obtenidos en el refinamiento de Rietveld de las muestras sintetizadas por las técnicas microondas y mecanosíntesis.

Técnica	Muestra	Fase	Parámetros de red (Å)	Volumen de celda (Å ³)	RW (%)	Sig	Rexp (%)	P (%) Fases
MW	CuSe (A)	Cu ₂ Se	a=b=c=5.720	187.149	12.768	2.573	4.963	52.996
		Cu ₃ Se ₂	a=b=6.394 c=4.267	174.449				47.004
		Cu ₃ Se ₂	a=b=6.395 c=4.261	174.258				17.062
MW	CuSe (B)	Cu _{1.8} Se	a=b=c=5.726	187.739	12.849	1.834	7.012	82.938
MW	CuSe (C)	Cu _{1.8} Se	a=b=c=5.740	189.119	12.579	1.795	7.00	100
MS	Cu ₂ Se	Cu ₂ Se	a=b=c=5.812	196.32	10.011	1.815	5.508	80.323
		Cu ₂ O	a=b=c=4.482	90.034				10.677

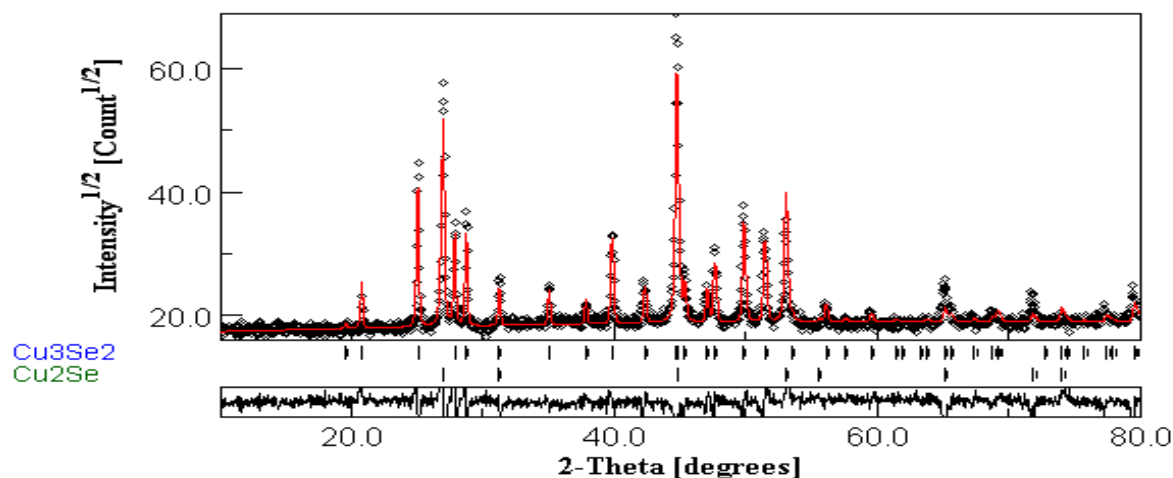


Figura 63. Difractograma de Rayos X con refinamiento de la muestra CuSe (A).



Cu₃Se₂
Cu_{1.8}Se



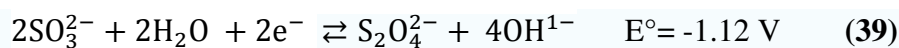
Cu1.6.9



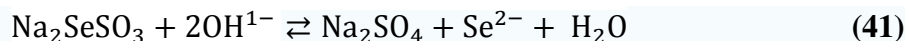
Cu_2O

Es evidente a partir de los difractogramas de rayos X anteriores la importancia de la proporción Cu/Se usada en cada experimento para la formación de las distintas fases de seleniuro de cobre. Esto ocurre en el medio de reacción que contiene iones de cobre y selenio con diferentes potenciales de reducción, el ion selenio tiene un mayor potencial de reducción por lo tanto este agente reductor pierde sus electrones volviéndose Se^0 estas partículas iniciales se forman y comienzan a crecer, a su vez los iones cobre ganan los electrones y se vuelven Cu^0 los cuales quedan atrapados e incluidos en los espacios tetraédricos u octaédricos de la red cristalina del selenio formándose así las diferentes fases de la nanoestructura. Para explicar mejor la formación de las dos fases presentes en el difractograma (Figura 58) de la muestra CuSe (A), se parte del siguiente mecanismo de reacción:

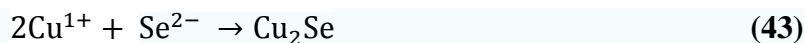
La reacción al agregar un exceso de sulfito de sodio y selenio bajo las condiciones indicadas en 7.5.1, da paso a un medio básico donde ocurre la hidrólisis del sulfito de sodio y la formación del Na_2SeSO_3 :



El selenosulfato de sodio es la fuente de iones Se^{2-} , este compuesto es inestable en medio básico y se disocia como ocurre en la siguiente reacción:



Al agregar acetato de cobre al medio de reacción parte de los iones cobre Cu^{2+} son reducidos hasta Cu^{1+} por el agente reductor sulfito, para luego reaccionar con los iones seleniuro ($E^\circ = -0.924 \text{ V}$) originados en la reacción (41) que conducen a la formación del Cu_2Se :



En la solución también ocurre que los iones Cu^{2+} y Cu^{1+} reaccionan con los iones seleniuro para producir la fase Cu_3Se_2 como se indica en:



Ambas fases formadas en la muestra CuSe (A) tienen porcentajes en pesos similares como se indica en la tabla 8, por lo tanto se puede afirmar que hay una proporción similar de iones Cu^{2+} y Cu^{1+} durante la síntesis. En el difractograma de la muestra CuSe (B) mostrado en la Figura 59, se aprecia que las intensidades de los picos característicos de la fase Cu_3Se_2 disminuyen drásticamente y se pierde la estequiometría Cu_2Se dando lugar a la fase no estequiométrica $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ que presenta una mayor intensidad. El alejamiento de la estequiometría sucede al cambiar las condiciones iniciales que permitían la existencia de la fase Cu_2Se como la relación Cu:Se a 2:1, reducir a la mitad el número de moles de selenio y sulfito de sodio utilizados durante el experimento (véase anexo 12.3). La consecuencia

directa es disminuir la concentración del selenosulfato de sodio formado tal como se indica en la reacción (40), además ocurre una variación del pH haciendo al medio menos básico en comparación al anterior experimento, ambos efectos producen un desplazamiento a la izquierda en la reacción (41) disminuyendo así la concentración de iones seleniuro provocando que la reacción (44) este desfavorecida ocasionando la disminución de la fase Cu_3Se_2 . A diferencia de los experimento anteriores en la muestra CuSe (C) desapareció por completo la fase Cu_3Se_2 formándose solo la fase pura $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ en el difractograma de rayos X de la Figura 60, esto ocurre porque se redujo la cantidad de moles de cobre utilizadas (véase anexo 12.3) al emplear la relación $\text{Cu}:\text{Se}=3:2$, facilitando la acción del exceso de sulfito en reducir todos los iones Cu^{2+} a Cu^{1+} y desfavoreciendo por completo la reacción (44). Los porcentajes en pesos de la tabla 8, una vez más corroboran lo anterior puesto que el porcentaje en peso de la fase Cu_3Se_2 disminuye aproximadamente al 17 % en la muestra CuSe (B) mientras que en CuSe (C) desaparece dejando solo la fase $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ al 100 %.

El diámetro promedio del cristalito (D) y la tensión (ϵ) inducida por la deformación cristalina en las nanoestructuras se calculó mediante las ecuaciones de Williamson-Hall y Scherrer. El procedimiento del cálculo parte con los difractogramas de rayos X refinados de las muestras sintetizadas, los datos de ellos se exportan mediante el software MAUD como archivos con extensión dat, los cuales son importados hacia el programa OriginPro 2017 b9.4.0.220 (véase anexo 12.6) en donde se separan las fases que podrían estar presentes en el difractograma. Al tratar el difractograma de rayos X refinado (Figura 63) de la muestra CuSe (A) con el OriginPro se logra separar las fases tal como se muestra en la Figura 67.

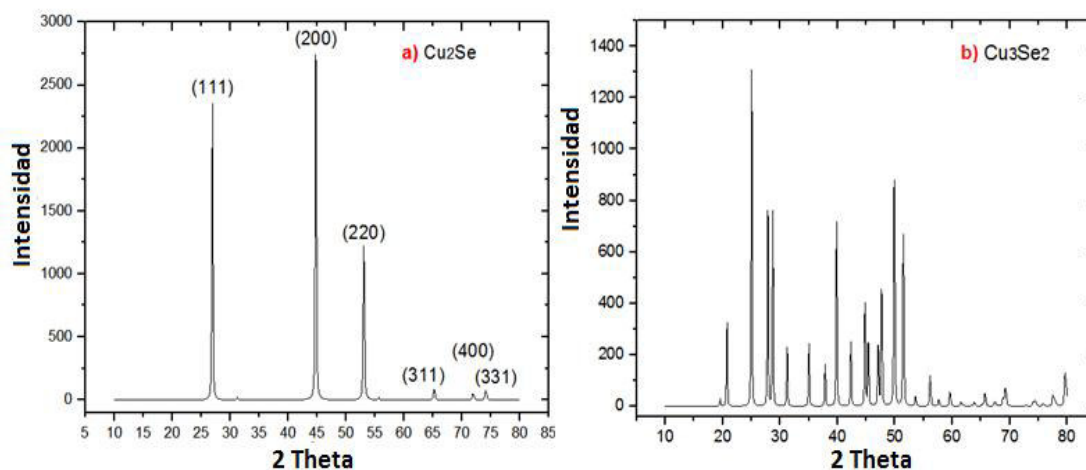


Figura 67. Difractogramas de Rayos X separados de la fase Cu_2Se (a) y la fase Cu_3Se_2 en (b).

Luego a partir del difractograma de la fase Cu_2Se en (a) se ajustan sus picos al perfil de la función PsdVoigt1 tal como se muestran en la Figura 68 y 69, luego se registran los valores

de los picos (111), (200), (220), (311), (400), (331) que concuerdan con lo registrado por Hsing-I^[133] en las tablas 9, 10, 11, 12, 13 y 14 siendo w la anchura a media altura (FWHM) y θ_c el ángulo de difracción 2θ .

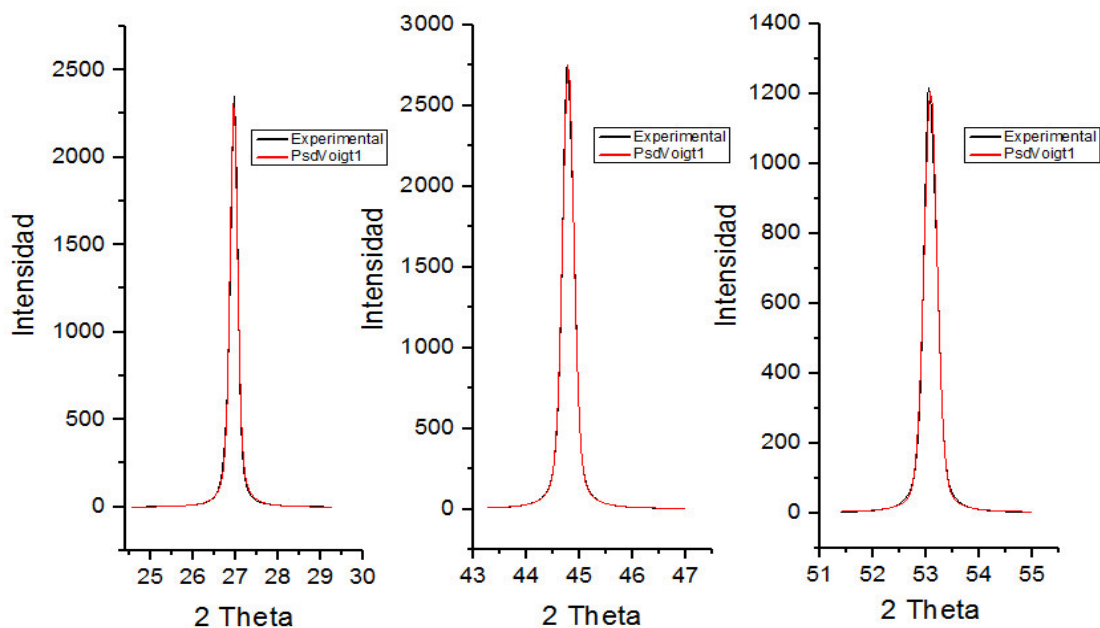


Figura 68. Ajustes de los Picos de la fase Cu_2Se pertenecientes a los planos (111), (200) y (220).

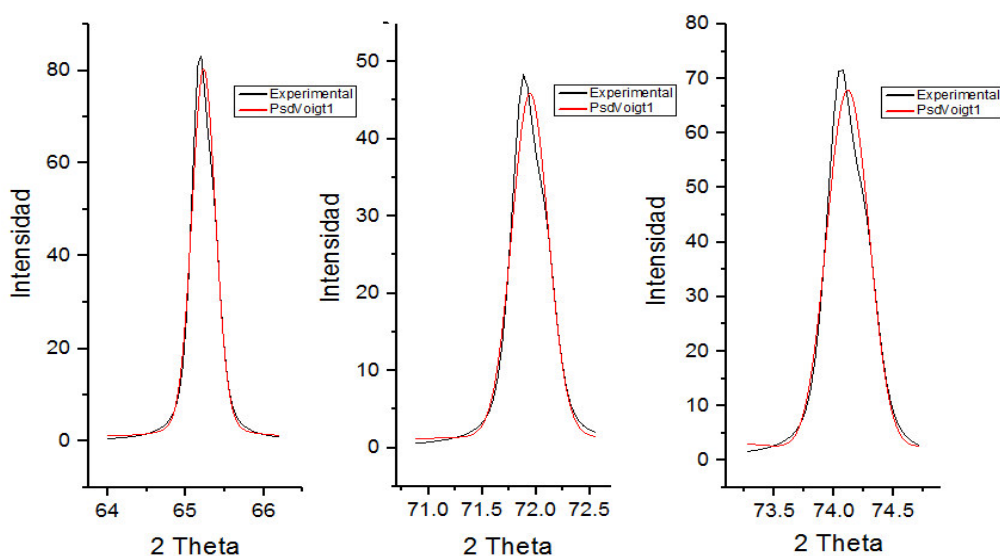


Figura 69. Ajustes de los Picos de la fase Cu_2Se pertenecientes a los planos (311), (400) y (331).

Tabla 9. Datos del pico (111).

Función	PsdVoigt1		
	parámetro	Valor	Error estándar
Plano (111)	y0	-3.0955	2.41503
	xc	26.95876	0.001
	A	658.312	7.16997
	w	0.20925	0.00236
	mu	0.63513	0.02827
Chi ²		462.47246	
R ²		0.99725	

Tabla 10. Datos del pico (200).

Función	PsdVoigt1		
	parámetro	Valor	Error estándar
Plano (200)	y0	0.26029	3.58283
	xc	44.79156	0.00136
	A	896.31503	10.63495
	w	0.25648	0.0023
	mu	0.49212	0.03179
Chi ²		627.7525	
R ²		0.99817	

Tabla 11. Datos del pico (220).

Función	PsdVoigt1		
	parámetro	Valor	Error estándar
Plano (220)	y0	2.00613	3.01978
	xc	53.08255	0.00263
	A	434.47509	9.46609
	w	0.29345	0.00415
	mu	0.40801	0.05901
Chi ²		375.46908	
R ²		0.99508	

Tabla 12. Datos del pico (311).

Función	PsdVoigt1		
	parámetro	Valor	Error estándar
Plano (311)	y0	0.8665	0.80328
	xc	65.23003	0.00597
	A	32.85897	2.18992
	w	0.35859	0.0088
	mu	0.23043	0.1679
Chi ²		6.97271	
R ²		0.98791	

Tabla 13. Datos del pico (400).

Función	PsdVoigt1		
	parámetro	Valor	Error estándar
Plano (400)	y0	1.12628	0.95122
	xc	71.94331	0.00867
	A	19.65998	2.43617
	w	0.39975	0.01269
	mu	0.09376	0.30066
Chi ²		4.31679	
R ²		0.98149	

Tabla 14. Datos del pico (331).

Función	PsdVoigt1		
	parámetro	Valor	Error estándar
Plano (331)	y0	3.62495	2.28769
	xc	74.11891	0.00986
	A	25.73289	5.43475
	w	0.40949	0.01365
	mu	-0.27721	0.55628
Chi ²		11.71716	
R ²		0.97893	

Empleando los valores de x_c y w presentes en la tabla 9:

$$x_c = 2\Theta = 26.95876^\circ$$

$$\Theta = 13.47938^\circ$$

$$w = \beta = 0.20925^\circ = \frac{0.20925 * 3.1416}{180} rad$$

$$\beta = 0.00365211 rad$$

Se Reemplazó en la ecuación de Williamson-Hall:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (25)$$

$$0.00365211 * \cos(13.47938) = \frac{0.9 * 0.1546}{D} + 4 * \varepsilon * \sin(13.47938) \quad (45)$$

Del mismo modo se realiza el procedimiento para los datos de las tablas 10, 11, 12, 13 y 14 dando las siguientes ecuaciones:

$$0.004476431 * \cos(22.39578) = \frac{0.9 * 0.1546}{D} + 4 * \varepsilon * \sin(22.39578) \quad (46)$$

$$0.005121681 * \cos(26.54127) = \frac{0.9 * 0.1546}{D} + 4 * \varepsilon * \sin(26.54127) \quad (47)$$

$$0.006258591 * \cos(32.61501) = \frac{0.9 * 0.1546}{D} + 4 * \varepsilon * \sin(32.61501) \quad (48)$$

$$0.006976971 * \cos(35.97165) = \frac{0.9 * 0.1546}{D} + 4 * \varepsilon * \sin(35.97165) \quad (49)$$

$$0.007146965 * \cos(37.05945) = \frac{0.9 * 0.1546}{D} + 4 * \varepsilon * \sin(37.05945) \quad (50)$$

A partir de las ecuaciones (45), (46), (47), (48), (49) y (50) se ploteo el gráfico de la Figura 70, luego se ajustó los puntos a una ecuación lineal para obtener los valores del intercepto y pendiente registrados en la tabla 15.

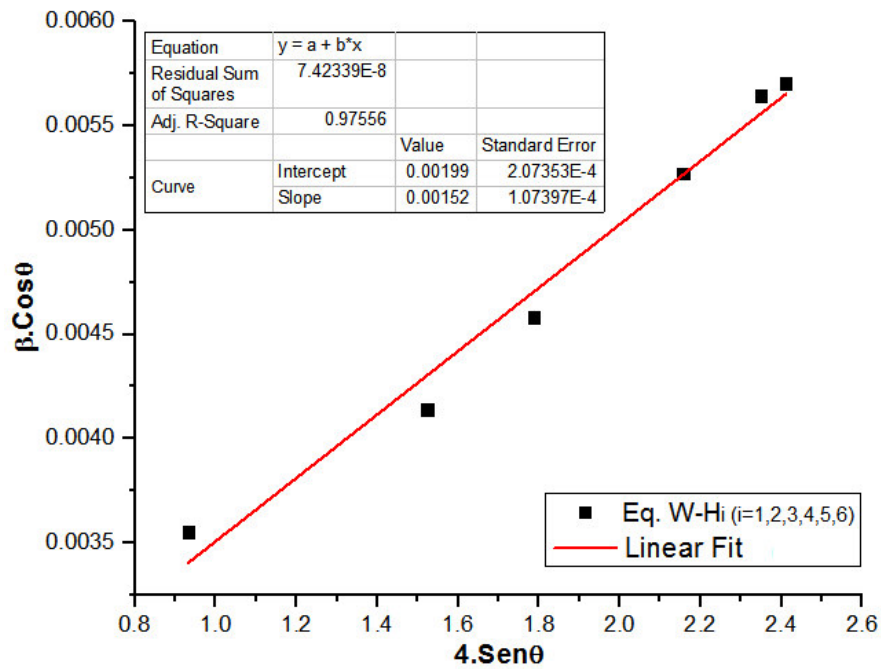


Figura 70. Ploteo Williamson-Hall de la fase Cu₂Se.

Tabla 15. Valores del ajuste lineal.

Ecuación	Y = a + Bx
Intercepto	0.00199
Pendiente	0.00152
Pearson'r	0.99018
R ²	0.97556

La ecuación de la recta al emplear los datos de la tabla 15 se expresa como:

$$Y = 0.00199 + 0.00152X \quad (51)$$

Empleando la ecuación de William-Hall:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{d} + \varepsilon 4 \sin \theta \quad (25)$$

Relacionando los términos de las ecuaciones (51) y (25) se tiene:

$$\frac{\kappa\lambda}{D} = 0.00199 \quad (52)$$

$$\frac{(0.9 \cdot 0.1546 \text{ nm})}{D} = 0.00199$$

$$D = 69.92 \text{ nm}$$

También

$$\varepsilon = 0.00152 \text{ Pa}$$

Para el caso de la fase Cu_3Se_2 presente la figura 67 (b) se emplea el mismo procedimiento se ajustan los picos y se registran los valores de 2Θ y β en la tabla 16. Estos datos son empleados en la ecuación (25) para plotear el gráfico de la Figura 71, obteniendo un $D = 64.79 \text{ nm}$ y $\varepsilon = 0.00117 \text{ Pa}$.

Tabla 16. Datos de los picos de la fase Cu_3Se_2 .

Fase	(hkl)	2Θ (°)	Θ (°)	β (rad)	$B \cdot \cos(\Theta)$	$4 \cdot \sin(\Theta)$
Cu_3Se_2	210	20.77532	10.38766	0.00330	0.00325	0.72123
	101	25.0542	12.5271	0.00327	0.00319	0.86761
	200	27.87298	13.93649	0.00332	0.00322	0.96338
	111	28.73706	14.36853	0.00338	0.00328	0.99263
	210	31.25084	15.62542	0.00340	0.00328	1.07739
	201	35.04784	17.52392	0.00360	0.00344	1.20442
	211	37.85352	18.92676	0.00377	0.00356	1.29744
	220	39.85598	19.92799	0.00389	0.00365	1.36336
	200	42.35128	21.17564	0.00405	0.00378	1.44491
	111	44.8093	22.40465	0.00415	0.00383	1.52458
	210	45.37992	22.68996	0.00433	0.00399	1.54298
	201	47.09582	23.54791	0.00459	0.00421	1.59806
	211	47.67942	23.83971	0.00436	0.00398	1.61672
	220	49.89848	24.94924	0.00462	0.00419	1.68726
	111	51.49134	25.74567	0.00478	0.00430	1.73751

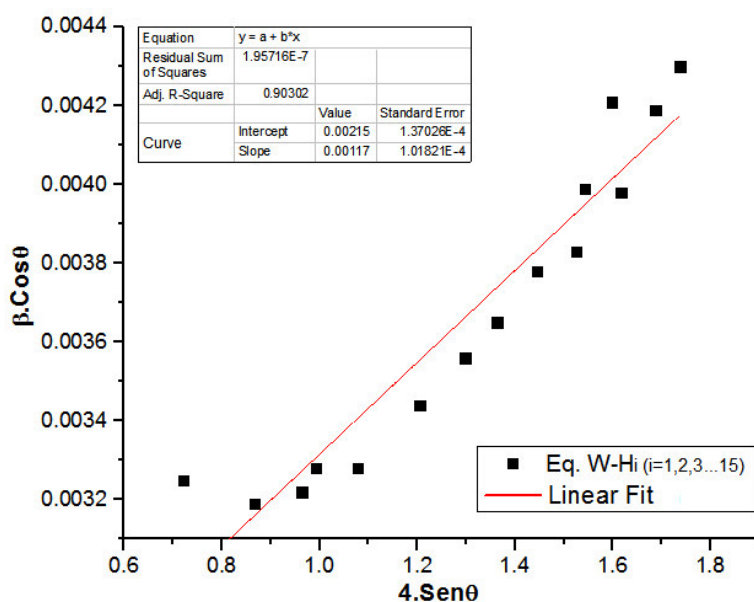


Figura 71. Ploteo Williamson-Hall de la fase Cu_3Se_2 .

La misma metodología se realiza en los difractogramas de rayos X (DRX) refinados de las muestras CuSe (B) y CuSe (C) de las Figuras 64, 65 dando como resultado los valores de θ , β , ϵ y D que se registran en la tabla 17 y 18.

Tabla 17. Datos de los picos de la muestra CuSe (B).

Fase	(hkl)	2θ (°)	θ (°)	β (rad)	$B \cdot \cos(\theta)$	$4 \cdot \sin(\theta)$	ϵ (Pa)	D (nm)
$\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$	111	26.93264	13.46632	0.00332	0.00323	0.93149	0.00152	82.06
	220	44.74562	22.37281	0.00415	0.00383	1.52253		
	311	53.02456	26.51228	0.00479	0.00428	1.78556		
	400	65.15854	32.57927	0.00589	0.00497	2.15386		
	331	71.86192	35.93096	0.00663	0.00537	2.34724		
	210	20.79736	10.39868	0.00350	0.00345	0.72199		
	101	25.07166	12.53583	0.00338	0.00330	0.86820		
	200	27.86544	13.93272	0.00346	0.00336	0.96313		
	111	28.74936	14.37468	0.00349	0.00338	0.99305		
	210	31.24070	15.62035	0.00357	0.00344	1.07705		
Cu_3Se_2	201	35.05280	17.52764	0.00371	0.00354	1.20466	0.00105	58.01
	211	37.85192	18.92956	0.00386	0.00365	1.29762		
	220	39.84382	19.92191	0.00397	0.00373	1.36296		
	200	42.39936	21.19968	0.00412	0.00384	1.44648		
	111	44.79854	22.39927	0.00414	0.00383	1.52423		
	210	45.37931	22.68965	0.00449	0.00414	1.54296		
	201	41.13306	23.56653	0.00465	0.00427	1.59925		
	211	47.67774	23.83887	0.00448	0.00409	1.61666		
	220	49.89662	24.94831	0.00467	0.00424	1.68720		
	111	51.52244	25.76122	0.00480	0.00432	1.73849		

Tabla 18. Datos de los picos de la muestra CuSe (C).

Fase	(hkl)	2 Θ (°)	Θ (°)	β (rad)	B*cos(Θ)	4*sen(Θ)	ϵ (Pa)	D (nm)
	111	26.86366	13.43183	0.003345	0.00325	0.92915		
	200	44.62796	22.31398	0.004136	0.00383	1.51873		
Cu _{1.8} Se	220	52.88414	26.44207	0.004747	0.00425	1.78117	0.00149	80.61
	311	64.97694	32.48847	0.005896	0.00497	2.14852		
	400	71.65710	35.82850	0.006580	0.00533	2.34144		

El tamaño del cristalito y la tensión de la nanoestructura Cu₂Se producida por mecano-síntesis se realizó ajustando con la función PsdVoigt1, al pico correspondiente al plano (220) de mayor intensidad que concuerda con lo reportado por Machado ^[115], presenta en los difractogramas de rayos X de las muestras molidas a 1, 3, 6 y 12 horas mostrados en la Figura 62. La Figura 72, muestra el ajuste del pico perteneciente a la muestra molida durante la primera hora y la tabla 19, presenta los valores respectivos de los parámetros obtenidos.

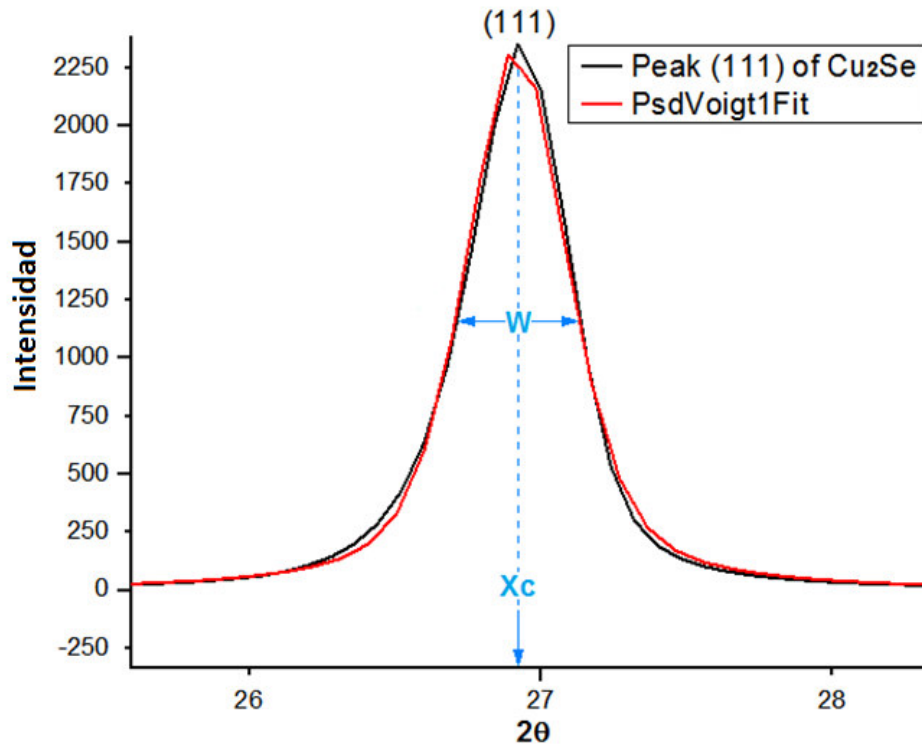


Figura 72. Ajuste del pico (220) a 1 hora de molienda.

Tabla 19. Datos del pico (220).

Función		PsdVoigt1	
	parámetro	Valor	Error estándar
Pico 5	y0	356.76795	27.8568
	xc	44.14103	0.00636
	A	596.02138	119.38411
	w	0.83867	0.01909
	Mu	-0.51872	0.53032
Chi^2		1309.04184	
R^2		0.98386	

A partir de la tabla 19 se utilizan los valores de xc y w:

$$xc = 2\Theta = 44.14103^\circ$$

$$\Theta = 22.070515^\circ$$

$$w = \beta = 0.83867^\circ = 0.0146375 \text{ rad}$$

Reemplazando en la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (21)$$

$$D = \frac{0.9 \cdot 0.15406}{0.01463758 \cdot \cos(22.070515)}$$

$$D = 9.7 \text{ nm}$$

Además la tensión se calcula mediante:

$$\beta = 4\epsilon \tan \theta \quad (22)$$

$$0.01463758 = 4\epsilon \tan(22.070515)$$

$$\epsilon = 0.00902 \text{ Pa}$$

Por lo tanto el diámetro promedio del cristalito de la nanoestructura calculado a la primera hora fue de 9.7 nm y la tensión 0.00902 Pa, el mismo método se emplea en los demás

difractogramas registrando los datos en la tabla 20. Una forma de observar la evolución del tamaño de cristalito y la tensión entre las partículas durante cada intervalo de tiempo es utilizar los datos de la tabla 20 para realizar el gráfico mostrado en la Figura 73, donde se aprecia que al término de las 12 horas de molienda mecánica el tamaño del cristalito de la nanoestructura formada decrece hasta los 8.5 nm, indicando que se encuentra en el rango manométrico mientras la tensión entre las partículas se incrementa conforme el tamaño disminuye.

Tabla 20. Parámetros de las muestras molidas a 1,3, 6 y 12 horas.

Mecanosíntesis	(hkl)	Tiempo(h)	2 Θ (°)	Θ (°)	β (rad)	ϵ (Pa)	D (nm)
Cu ₂ Se	220	1	44.1410	22.0705	0.0146375	0.00902	9.7
		3	44.0723	22.0361	0.0158980	0.00982	8.9
		6	43.9990	21.9995	0.0155771	0.00964	9.2
		12	44.0672	22.0336	0.0166859	0.01031	8.5

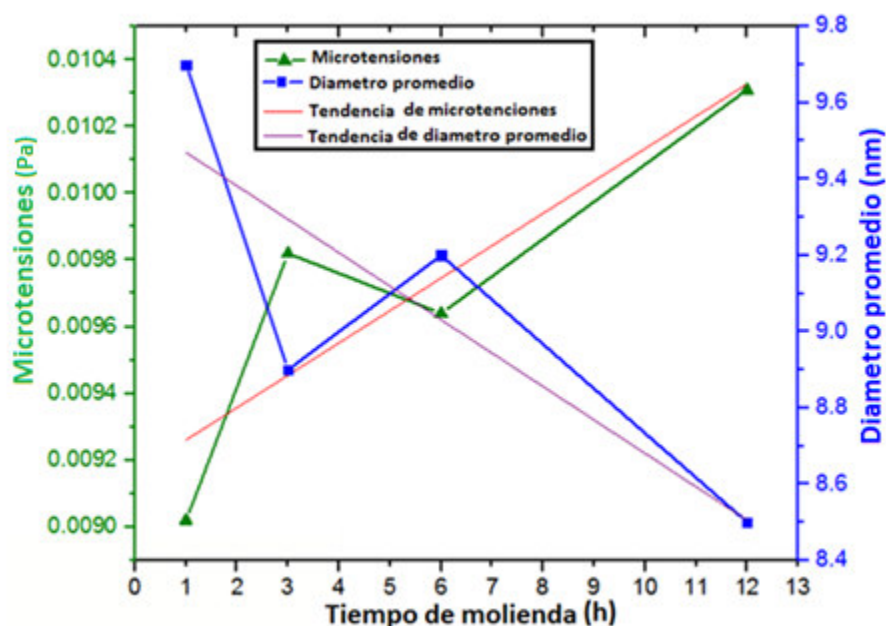


Figura 73. Evolución del tamaño del cristalito y microtensión de las muestras molidas a 1, 3, 6 y 12 horas.

Las nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio sintetizadas mediante técnica microondas (MW) y mecano-síntesis (MS) fueron caracterizadas mediante un equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre determinadas zonas (véase anexo 12.8) de las muestras secas y a alto vacío. El análisis del Cu₂Se sintetizado por mecano-síntesis revela el cambio morfológico en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la

superficie esférica del cobre y poliédrica regular del selenio (véase anexo 12.7). La Figura 74, pertenece a la imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) de la muestra obtenida por mecano-síntesis después de 12 horas de molienda, la cual presenta polvos más finos por lo tanto menor tamaño de grano y mayor área superficial. La imagen a 300X en (a) presenta una vista general de la muestra, la cual presenta fragmentos de diversos tamaños debido al continuo impacto ocurrido entre las bolas y las partículas de polvo que son sometidas a procesos repetitivos de deformación, fractura y soldadura. Al aumentar la resolución a 1600 y 2400 X en (b) y (c) se observa con mejor claridad la variedad de tamaños de los fragmentos y sus defectos superficiales los cuales son generadores de superficies químicamente muy activas. Las grietas y fracturas evidencian los efectos de la molienda mecánica de alta energía, estas imperfecciones se aprecian mejor cuando se realiza un aumento de 3000 X en (d) y 12000X en (e).

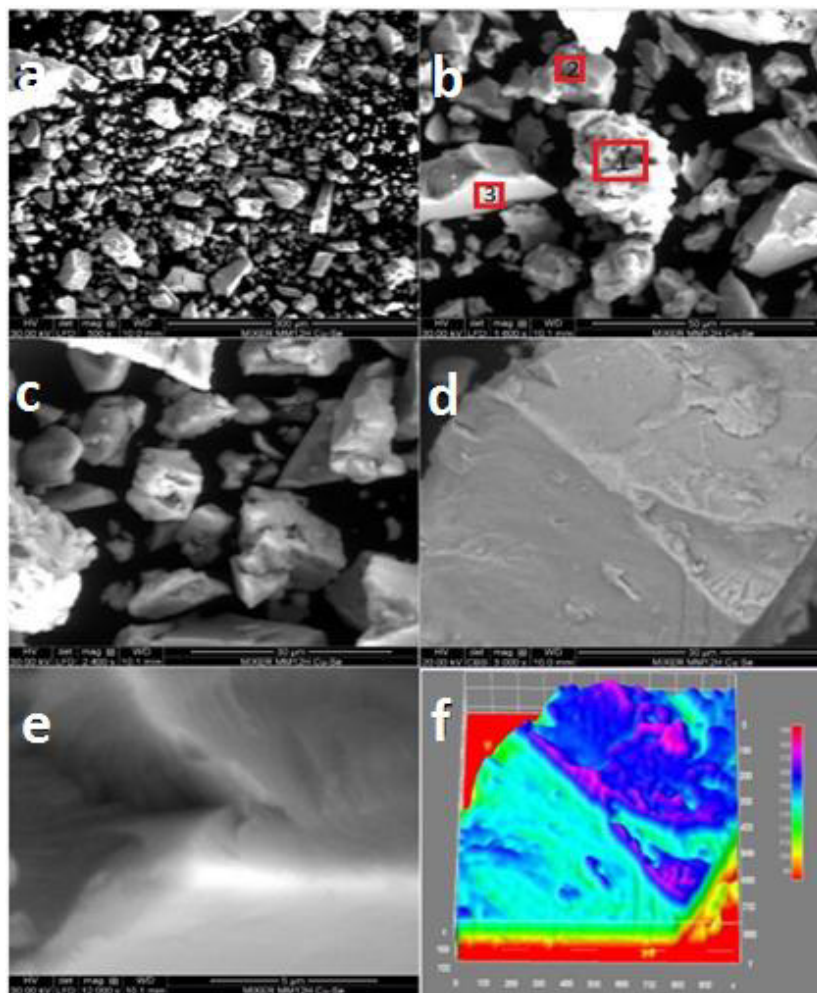


Figura 74. Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) del producto Cu₂Se obtenido por mecano-síntesis a diferentes magnificaciones a) 300X; b) 1600X; c) 2400X; d) 3000X; e) 12000X; f) vista superficial del área (d).

Para estimar el tamaño de las partículas se utilizó el software imageJ 1.50, en donde se realiza una comparación entre la escala de la imagen (a) que pertenece a la Figura 74, con el grupo de partículas que la conforman, la data obtenida se importa en el programa OriginPro 2017 donde se grafica un histograma mostrado en la Figura 75, el cual se ajusta a una función Gaussiana cuyos valores de los parámetros obtenidos se registran en la tabla 21. El valor de G proporciona el tamaño promedio de las partículas dando como valor 17.3 μm .

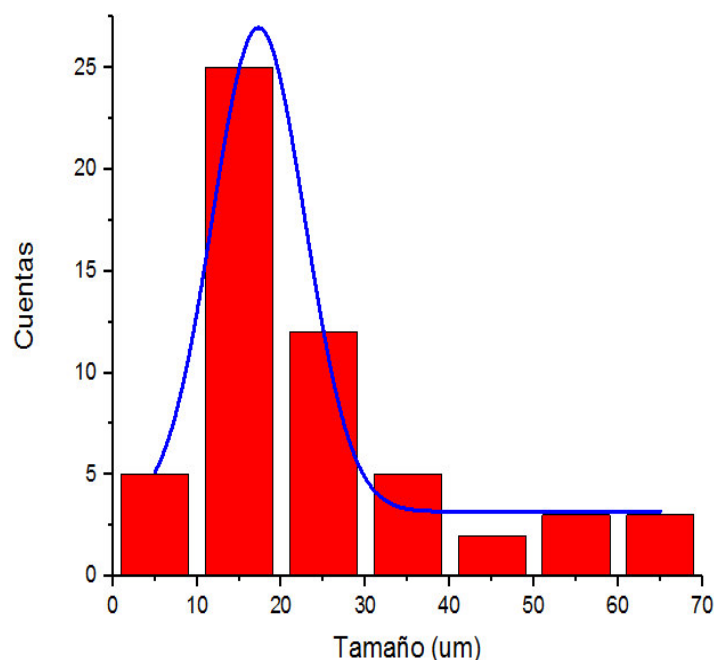


Figura 75. Histograma de distribución de tamaños en la muestra Cu_2Se .

Tabla 21. Parámetros de ajuste al histograma de la muestra Cu_2Se .

Función	Gauss
y0	3.17714 ± 0.61499
G	17.29854 ± 0.61046
B	10.98354 ± 1.21346
A	327.44802 ± 29.07749
Chi ²	1.44256
R ²	0.98942

La composición elemental de la muestra se realizó mediante el análisis de espectrometría de rayos X por dispersión de energía (EDX) en las zonas 1, 2 y 3 señaladas en la imagen (b) de la Figura 74, cuyos espectros de rayos X por energía dispersiva se observan en las Figuras 77, 78, 79. Adicionalmente en 74 (d) se utilizó el software EDAX TEAM mediante la función Smart Phase Mapping para realizar un mapeo que muestra la distribución elemental en su superficie tal como se observa en Figura 76 y su difractograma corresponde a la Figura 80. Cada pico representa un elemento diferente y los resultados expresados en porcentaje para cada uno de ellos se registraron en la tabla 22.

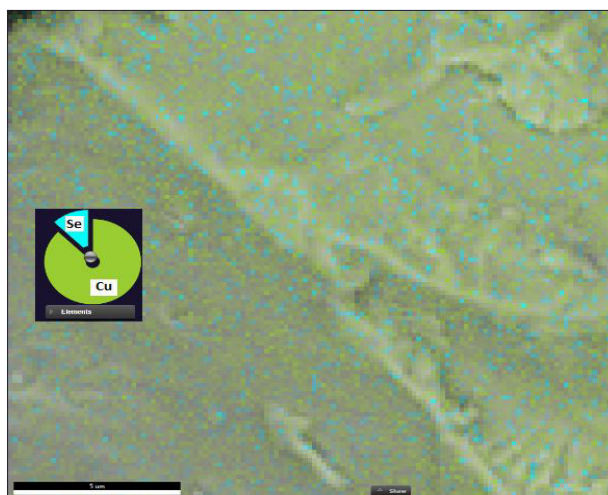


Figura 76. Mapeo superficial empleando el software EDAX TEAM sobre 74 (d) de la muestra Cu_2Se .

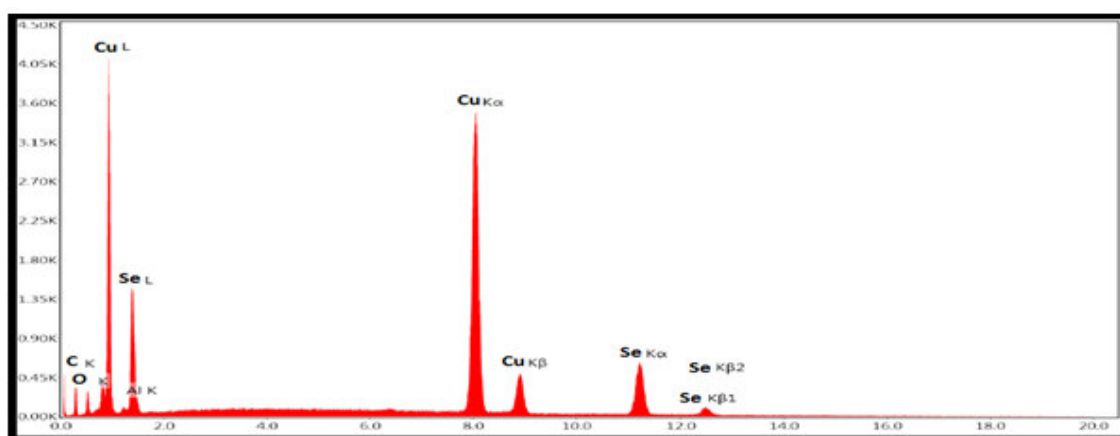


Figura 77. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 1 al Cu_2Se .

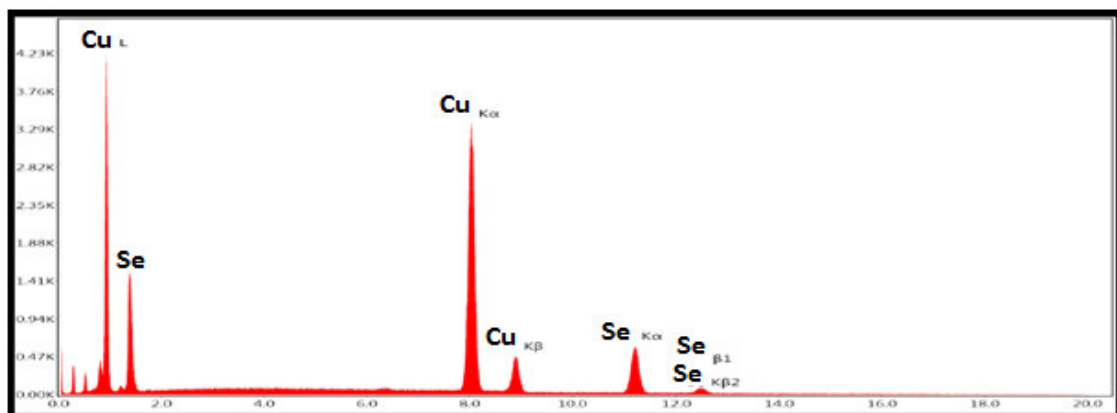


Figura 78. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 2 al Cu_2Se .

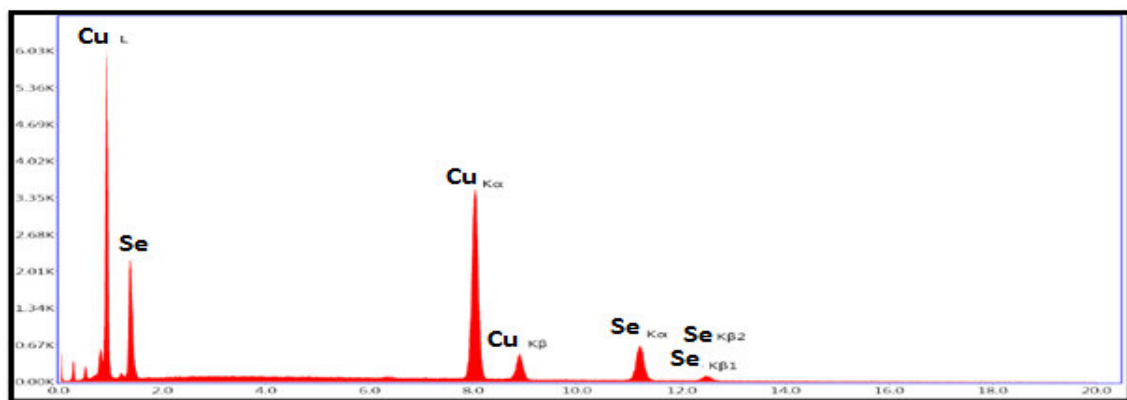


Figura 79. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 3 al Cu_2Se .

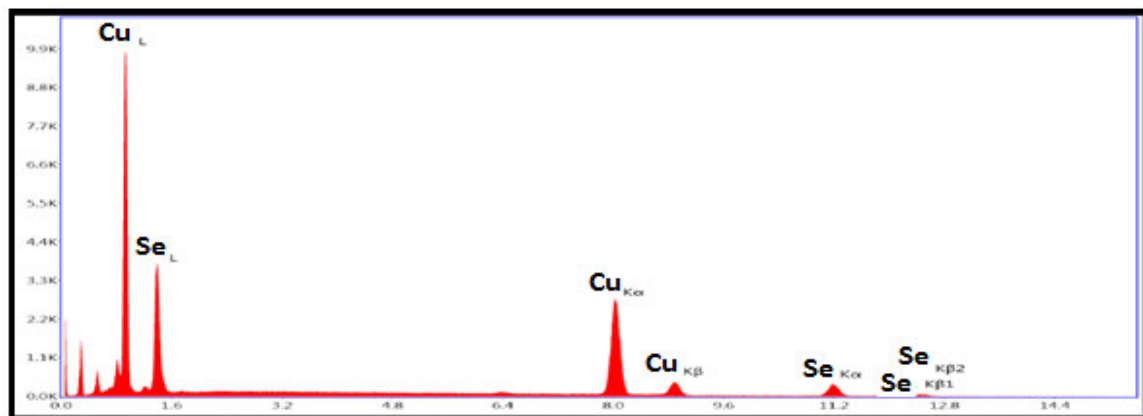


Figura 80. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona (d) al Cu_2Se .

Los porcentajes atómicos así como los pesos de los elementos en todas las zonas indicadas de la tabla 22, mantienen aproximadamente la relación 2:1 valor que concuerda con la proporción Cu:Se = 2:1 utilizada durante todo el proceso de molienda.

Tabla 22. Composición elemental de la muestra Cu₂Se sintetizada por mecano-síntesis.

Elemento	Zona	Peso %	Atómico %	K-Ration	Z	A	F
Cu	1	62.04	67.00	0.6647	1.0274	0.9892	1.0542
Se		37.96	33.00	0.3376	0.9529	0.9333	1.0000
Cu	2	61.05	66.08	0.6556	1.0282	0.9889	1.0560
Se		38.95	33.92	0.3470	0.9536	0.9343	1.0000
Cu	3	61.83	66.81	0.6628	1.0275	0.9892	1.0546
Se		38.17	33.19	0.3396	0.9531	0.9335	1.0000
Cu	d	61.73	66.72	0.6589	1.0308	0.9947	1.0409
Se		38.27	33.28	0.3515	0.9455	0.9714	1.0000

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) que se observan en la Figura 81 pertenecen a la muestra CuSe (B) sintetizada mediante la técnica microondas. La imagen con un aumento de 300X en (a) muestra en la superficie la formación de aglomerados de diferentes tamaños señalados en las zonas 1, 2 y 3. Ellos son originados por la interacción de las nanopartículas que se forman durante la etapa de crecimiento debido a su gran energía superficial y proximidad entre sí. La siguiente imagen (b) aumentada 2400 X del aglomerado señalado en la zona 3 demuestra como las partículas de forma esféricas se juntaron a lo largo de su contorno.

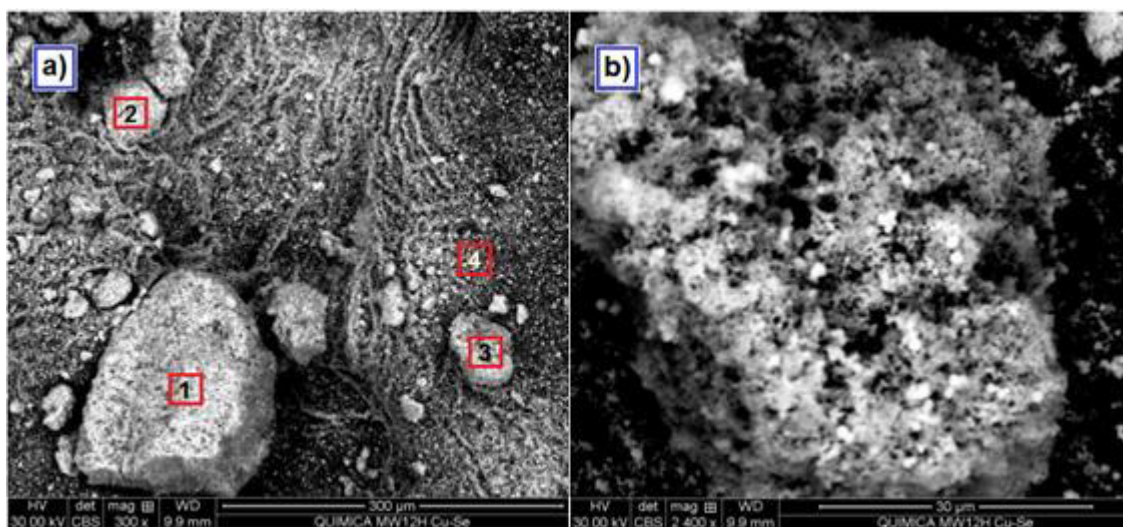


Figura 81. Imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de la muestra CuSe (B) a dos aumentos a) 300X; b) 2400X.

Al realizar un aumento de 2400 X sobre la zona 4 brinda la imagen magnificada que se observa en la Figura 82, donde se aprecia mejor como las partículas se encuentran dispersas en la superficie pero siguen la tendencia de aglomerarse este efecto también se debe a que las lecturas de la muestra con el equipo de microscopia electrónica de barrido (MEB) no se realizaron inmediatamente después de la síntesis, las lecturas se realizaron 3 meses después intensificando así la unión entre las partículas. Por lo tanto, en la superficie deberían haber predominado partículas de formas esféricas como las señaladas en la misma figura con zonas circulares de color rojo. La Figura 83, es la MEB que pertenece a otra área de la muestra, en la imagen (a) aumentada 300 X continúan apareciendo los aglomerados en la superficie, un aumento de 2400 X realizado en la zona circular de color azul en (a) genera la imagen (b) donde se aprecia la superficie del aglomerado y parte de las partículas no aglomeradas dentro del círculo verde.

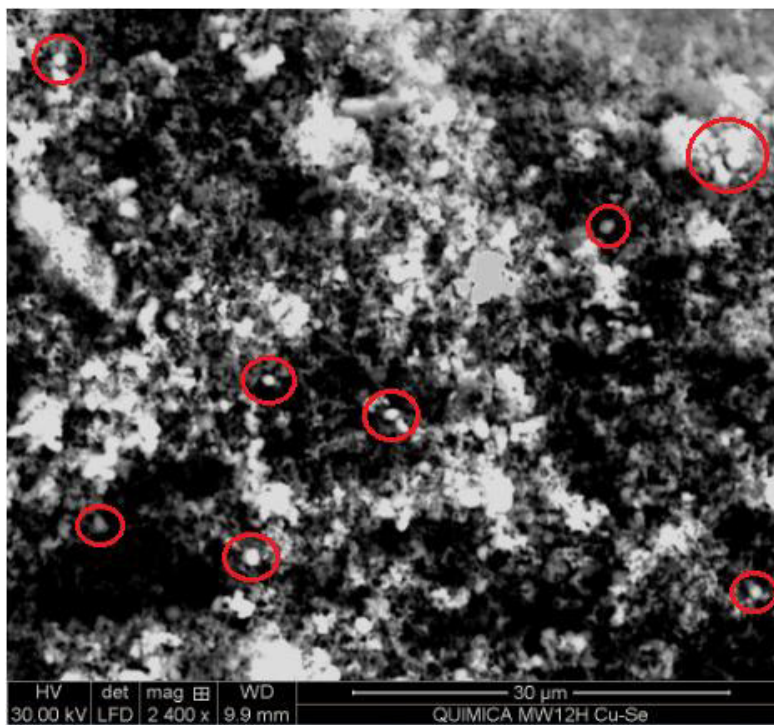


Figura 82. Imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) de la muestra CuSe (B) sobre la zona 4 a 2400X.

Seguidamente, se determinó el tamaño de las partículas utilizando el software imageJ 1.50, donde se comparó la escala de la Figura 82 con un grupo de partículas que conforman dicha imagen, la data obtenida se importa en el programa OriginPro 2017 donde se grafica el histograma mostrado en la Figura 84, el cual se ajusta a una función Gaussiana cuyos valores de los parámetros obtenidos se registran en la tabla 23. El valor de G proporciona el tamaño promedio de las partículas el cual es 0.8 μm , en consecuencia mediante la técnica microondas

se pueden obtener partículas de un tamaño menor en comparación a la molienda mecánica y no presentan daños en la superficie de la estructura como los vistos en la Figura 74.

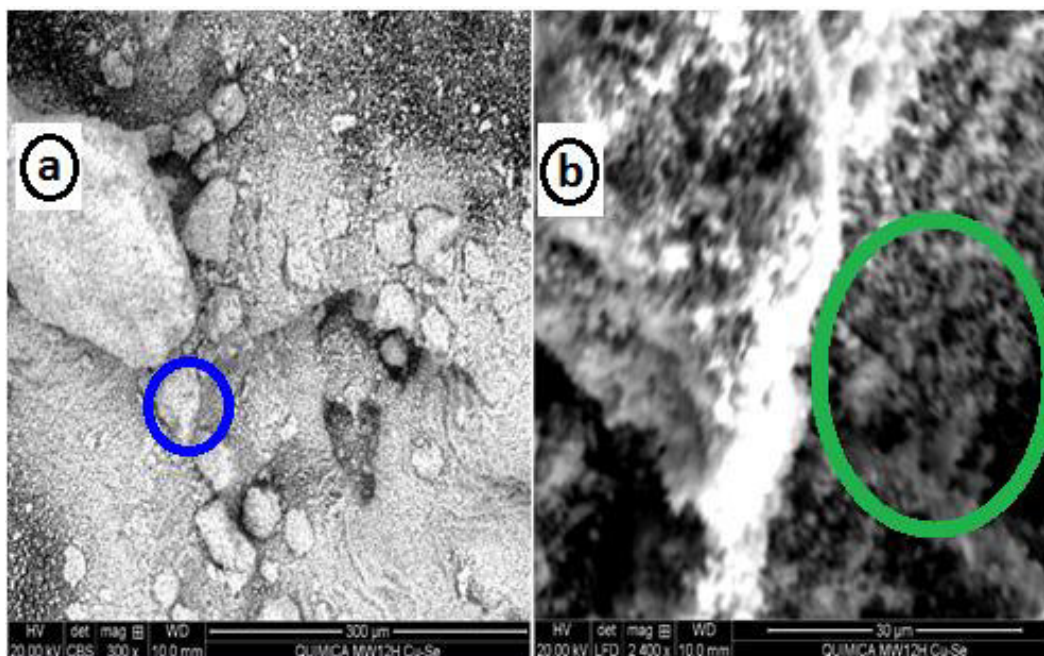


Figura 83. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de otra zona de la muestra CuSe (B) a dos magnificaciones a) 300X y b) 2400X.

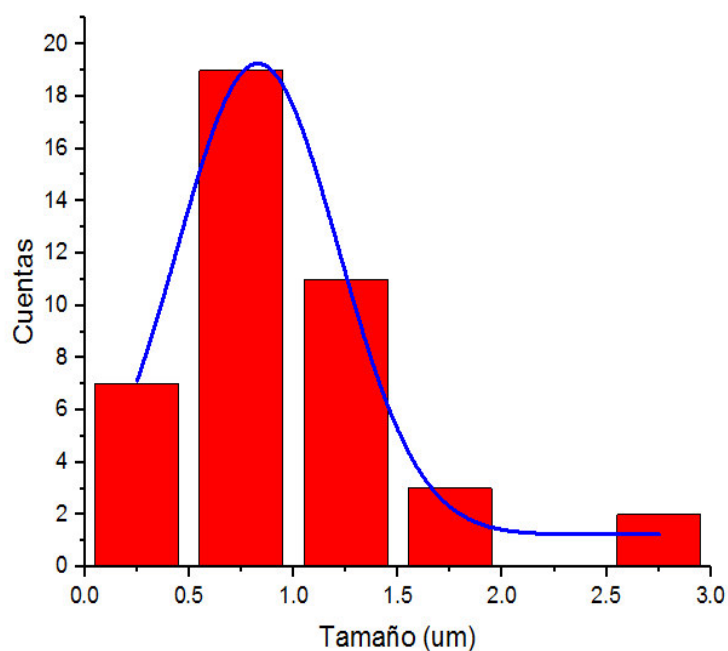


Figura 84. Histograma de distribución de tamaños en la muestra CuSe (B).

Tabla 23. Parámetros de ajuste al histograma de la muestra CuSe (B).

Función	Gauss
y0	1.23745 ± 0.76031
G	0.82913 ± 0.03107
B	0.77365 ± 0.06868
A	17.47367 ± 1.87834
R^2	1.36444
	0.98908

Es evidente por lo mostrado en las anteriores imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) que la morfología superficial de las nanoestructuras de seleniuro de cobre dependen del método empleado para sintetizarlas. Además, en los defectos superficiales del Cu_2Se obtenido por mecanosíntesis (Figura74) se podrían realizar dopados para obtener materiales más complejos. Seguidamente, se realizó el análisis de espectrometría de rayos X por dispersión de energía (EDX) en las zonas 1, 2, 3 y 4 de la figura 81 (a), además en 81 (b) se hizo un mapeo completo sobre la superficie del aglomerado (Figura 85) y los valores porcentuales del análisis químico elemental se registraron en la tabla 24. Los Espectros de rayos X por energía dispersiva (EDX) con los picos característicos de cada elemento se muestran en las Figuras 86, 87,88 y 89.

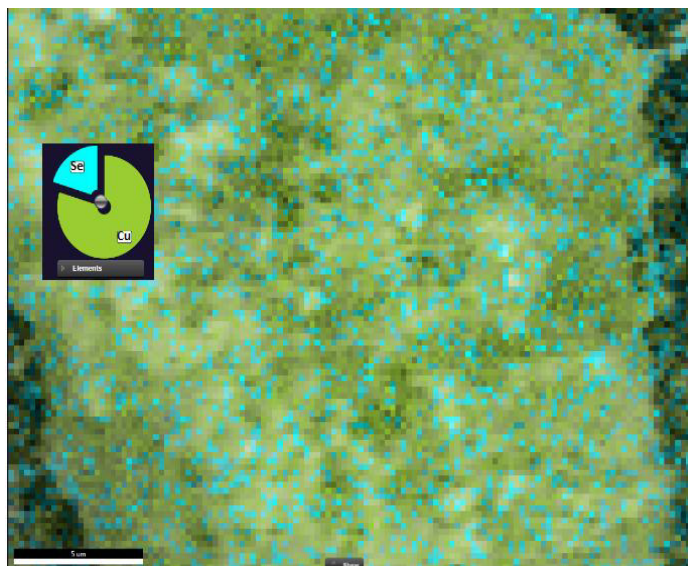


Figura 85. Mapeo superficial empleando el software EDAX TEAM sobre 81 (b) de la muestra CuSe (B).

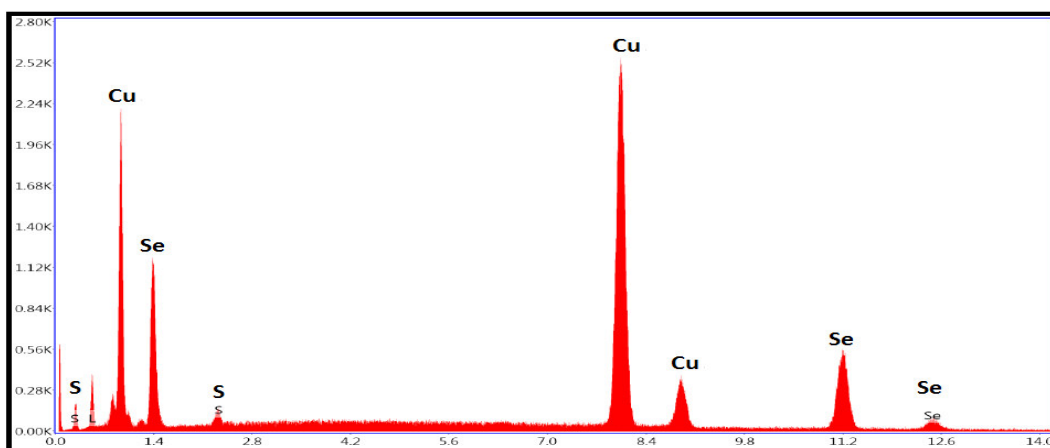


Figura 86. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 1 al CuSe (B).

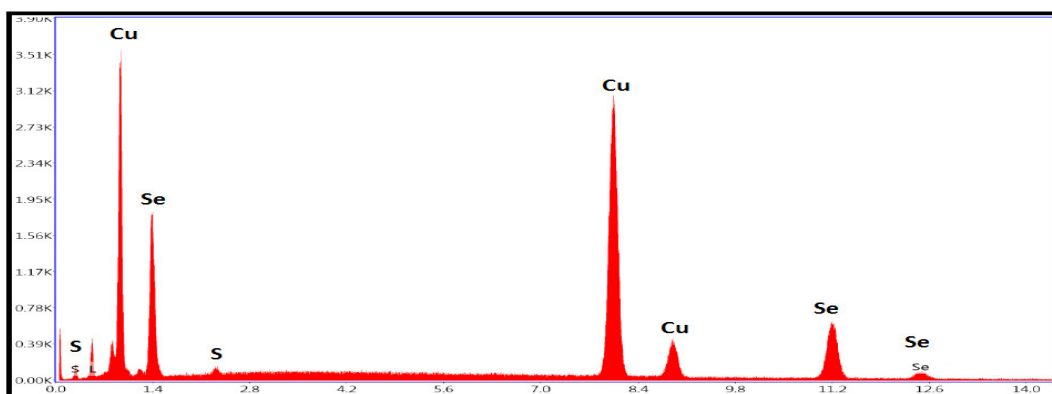


Figura 87. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 2 al CuSe (B).

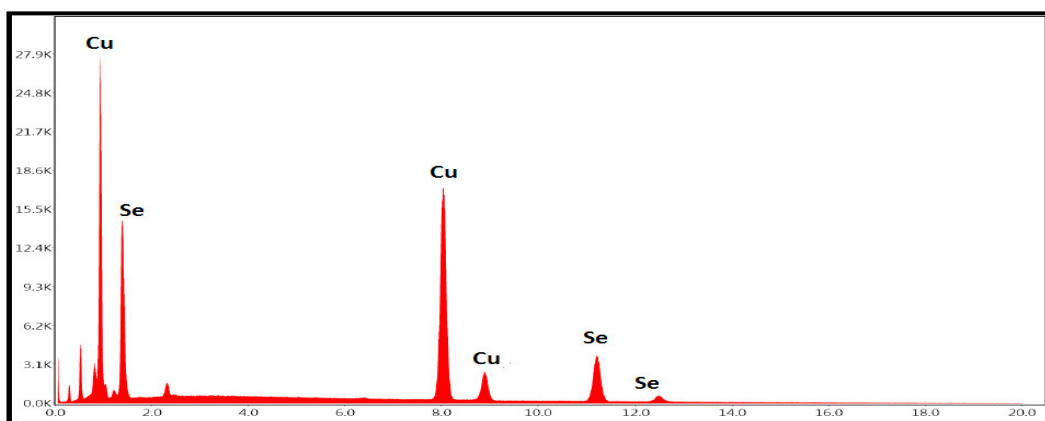


Figura 88. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 3 al CuSe (B).

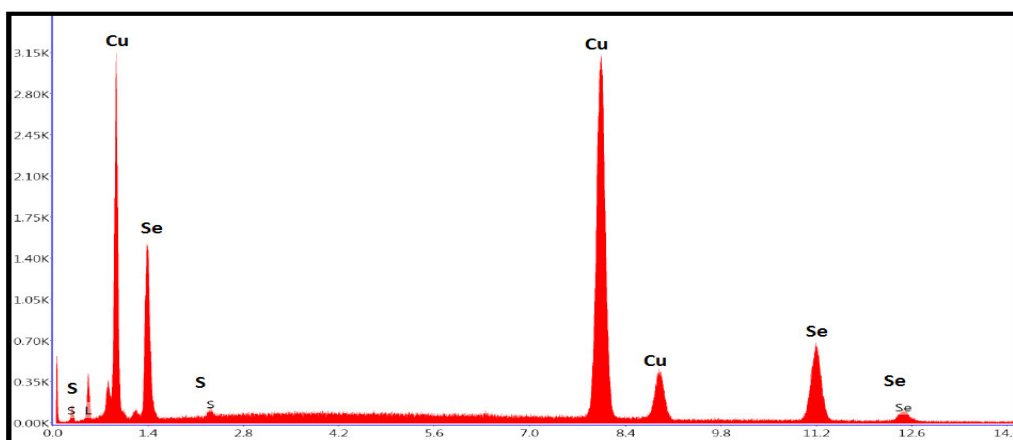


Figura 89. Espectro de rayos X por energía dispersiva (EDX) de la zona 4 al CuSe (B).

Tabla 24. Composición elemental de la muestra CuSe (B).

Elemento	Zona	Peso %	Atómico %	K-Ration	Z	A	F
Cu	1	57.89	62.67	0.6247	1.0291	0.9880	1.0612
Se		41.59	36.23	0.3722	0.9546	0.9375	1.0000
S		0.52	0.52	0.0021	1.1967	0.3355	1.0039
Cu	2	57.32	62.09	0.6192	1.0295	0.9878	1.0623
Se		42.13	36.72	0.3774	0.9549	0.9381	1.0000
S		0.55	1.19	0.0022	1.1971	0.3348	1.0039
Cu	3	56.69	61.93	0.6146	1.0314	0.9877	1.0643
Se		43.31	38.07	0.3890	0.9568	0.9387	1.0000
Cu		56.69	61.26	0.6126	1.0291	0.9876	1.0630
Se	4	42.45	36.92	0.3804	0.9546	0.9387	1.0000
S		0.85	1.82	0.0034	1.1967	0.3351	1.0039

En el anexo 12.3 se indica que cuando se emplea la muestra CuSe (B) la relación utilizada es Cu:Se = 2:1, por lo tanto los porcentajes obtenidos de la tabla 24 una vez más corroboran que en diferentes zonas de la muestra se mantiene esa misma proporción indicando la efectividad de la técnica microondas. La presencia de azufre es mínima y aparece por formar parte del exceso de agente reductor utilizado en la síntesis.

El análisis UV-Vis para determinar las propiedades ópticas comenzó con la medición de las absorbancias del selenio. En el experimento los polvos de selenio se agregaron en un vaso de precipitado que contenía la mezcla agua/etilenglicol. Entonces, se sónico con el equipo ultrasonido con el fin de dispersar eficazmente las partículas aglomeradas a través de la mezcla. En la Figura 90, la muestra de selenio sonicada durante la primera hora presenta una banda ancha con absorción máxima a 208 nm, mientras la segunda fue sonofragmentada por dos horas lo cual provoco la formación de una banda de absorción más aguda y estrecha a 203 nm lo que implica la formación de partículas con dimensiones más pequeñas.

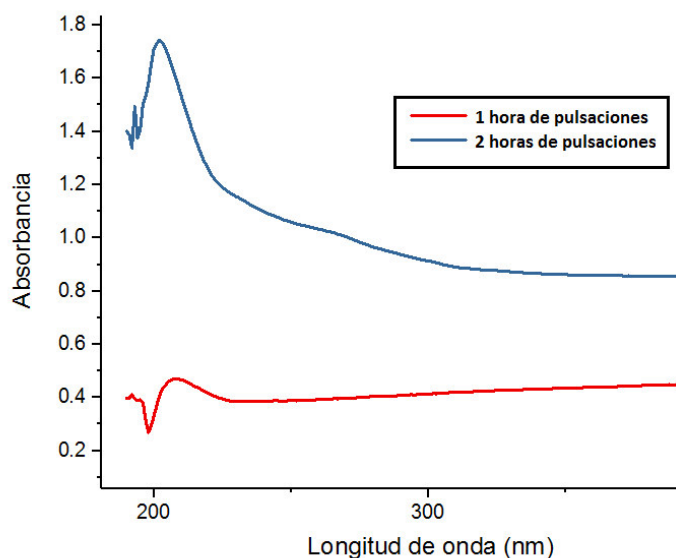


Figura 90. Espectro UV-Vis de los polvos de selenio ultrasonificados a 1 y 2 horas.

La energía de banda prohibida directa del seleniuro de cobre se determinó empleando el análisis UV-Vis en la muestra CuSe (C) sintetizada mediante la técnica de microondas donde se obtuvo solamente la fase $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$. Se preparó una serie de dispersiones a diferentes concentraciones tal como se observa en la Figura 91, luego de realizar las lecturas los espectros de absorción correspondientes a ellas se muestran en la Figura 92. Todos los espectros presentan una banda de absorción característica entre 450 y 550 nm, la cual aparece en la dispersión inicial (3.89 mmol/L), esta banda de absorción disminuye su intensidad en los siguientes espectros debido al decrecimiento en la concentración molar. Cuando se realizó la medida de la absorbancia a la quinta dispersión (0.243 mmol/L) apareció una banda de absorción con una señal más débil del semiconductor aproximadamente a 260 nm, la cual se visualiza mejor al graficar por separado el espectro de absorción que se muestra en la Figura 93. Comparando los espectros de absorción de las Figuras 90 y 93 es evidente la formación de la nanoestructura de compuestos tipo cobre-selenio así como el cambio de las propiedades ópticas que difieren de los elementos que lo conforman.



Figura 91. Dispersiones del seleniuro de cobre a diferentes concentraciones. a) 3.89 mmol/L; b) 1.945 mmol/L; c) 0.972 mmol/L; d) 0.486 mmol/L; e) 0.243 mmol/L.

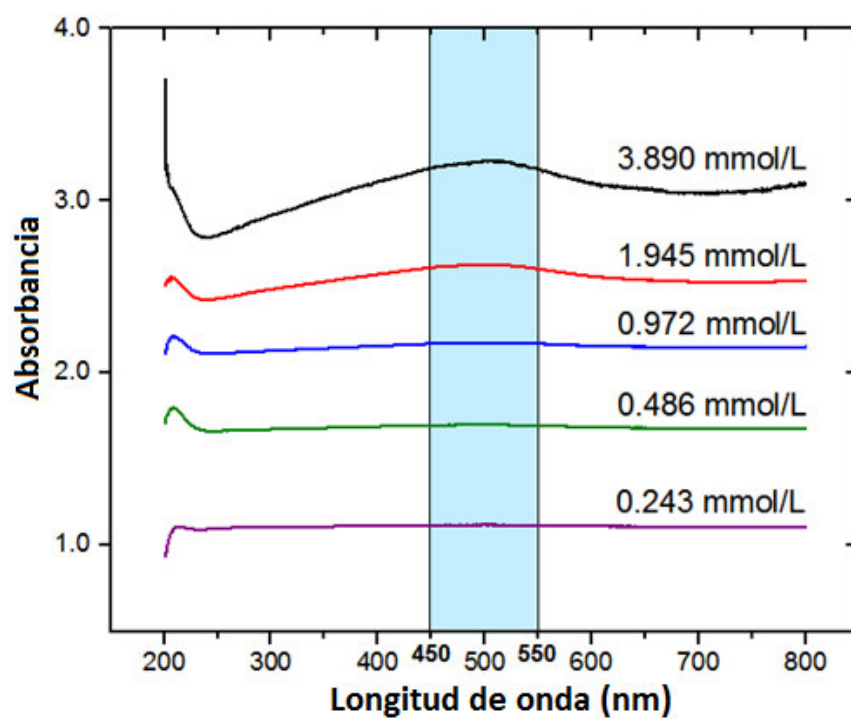


Figura 92. Espectros UV-Vis de las dispersiones del CuSe (C).

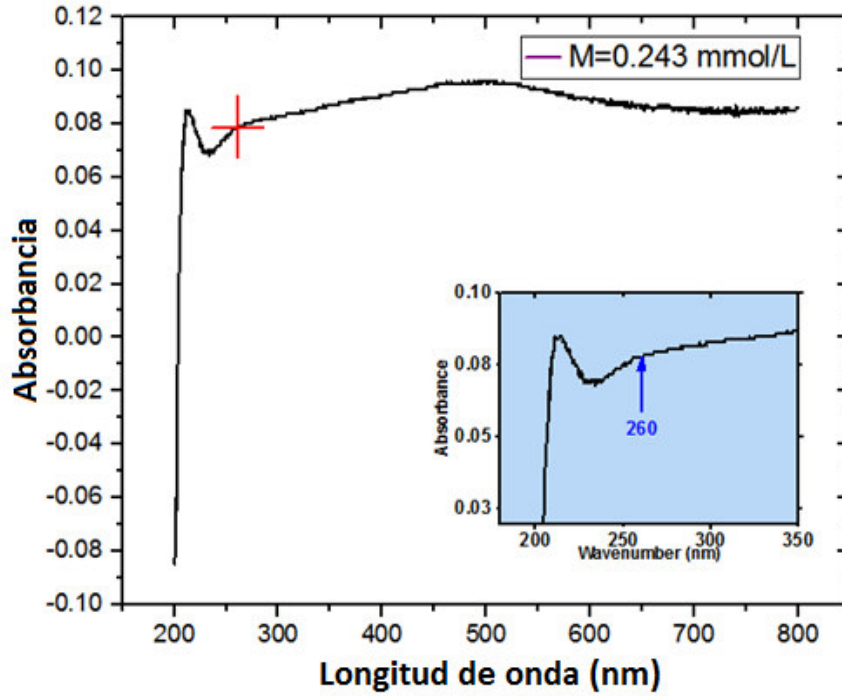


Figura 93. Espectro UV-Vis de la muestra CuSe (C) correspondiente a la dispersión (e).

Las absorbancias obtenidas del espectro UV-Vis en la Figura 93, se trasladan a unas hojas de cálculo (véase anexo 12.9) y se emplean para realizar el ploteo de Tauc graficando $(\alpha h\nu)^2$ Vs (E) para determinar la energía de banda prohibida directa. El coeficiente de absorción (α) tiene importancia solo cuando es linealmente proporcional al α real, por lo tanto este valor puede ser reemplazado por las absorbancias (A_0). Además se realiza el siguiente cambio:

$$E = h\nu \quad (53)$$

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4.1357 \times 10^{-15} \times 2990000000}{\lambda}$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2379 \times 10^{-6} (eV/m)}{\lambda}$$

$$E = \frac{1.2379 \times 10^{-6} (eV/m)}{\lambda} \quad (54)$$

Por lo tanto se gráfica $(A_0 \cdot E)^2$ Vs (E) tal como se muestra en la Figura 94 y se traza una tangente a la curva con la finalidad de ajustar los datos experimentales a la recta tal como se indica en la Figura 95, donde se observa como la recta intercepta a la abscisa por lo tanto Y se hace cero y X proporciona el valor de E_g siendo 1.4 eV.

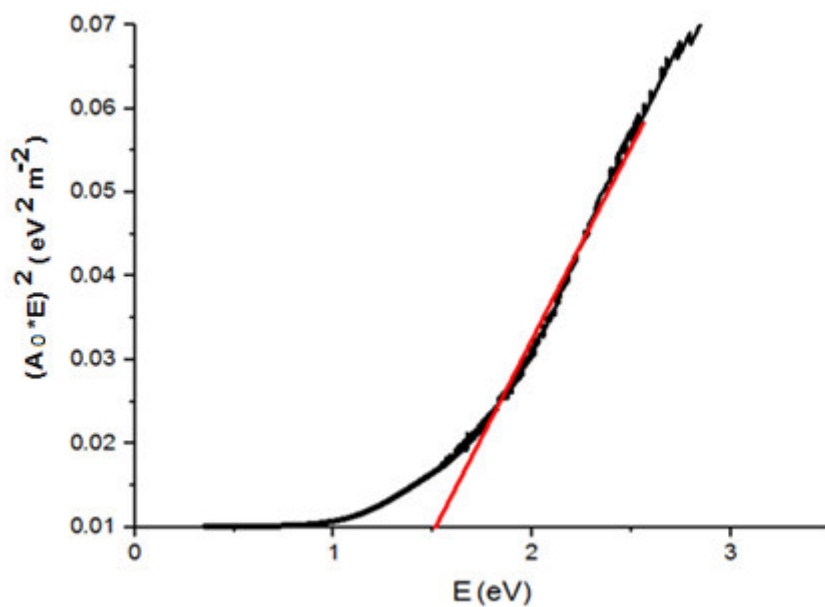


Figura 94. Ploteo de Tauc de la muestra CuSe (C).

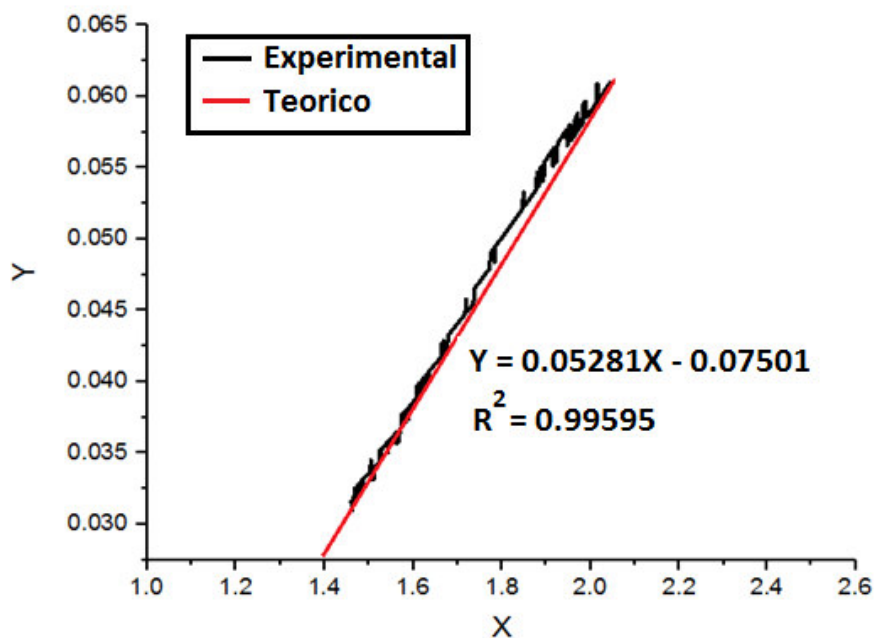


Figura 95. Intercepción de la tangente para el cálculo de la energía de banda prohibida directa del CuSe (C).

De la misma forma se realiza el análisis espectrofotométrico en la nanoestructura Cu_2Se sintetizada mediante mecano-síntesis, la Figura 96 pertenece al espectro de absorción del compuesto a una concentración de 0.253 mmol/L y presenta una banda de absorción máxima aproximadamente a 285 nm. Las absorciones son usadas para el ploteo de Tauc graficando $(A_0 \cdot E)^2$ Vs (E) tal como se muestra en la Figura 97, la energía de banda prohibida directa se obtiene al trazar una tangente sobre la curva cuyo intercepto con el eje de las abscisas (Figura 98) dando como resultado un E_g de 1.7 eV.

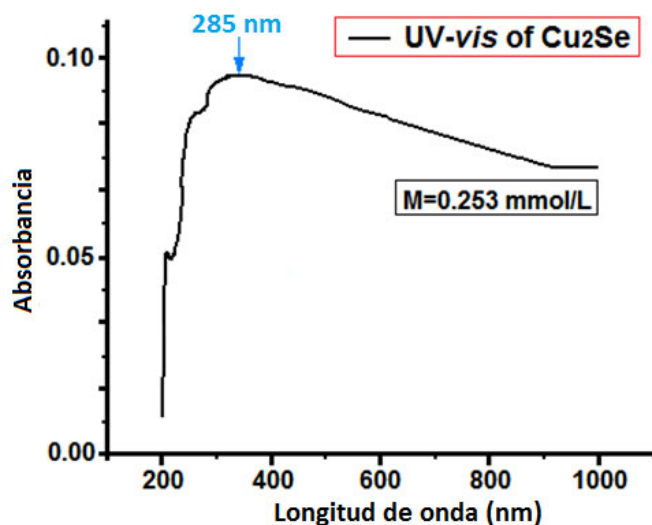


Figura 96. Espectro UV-Vis de la muestra Cu_2Se sintetizada por mecano-síntesis.

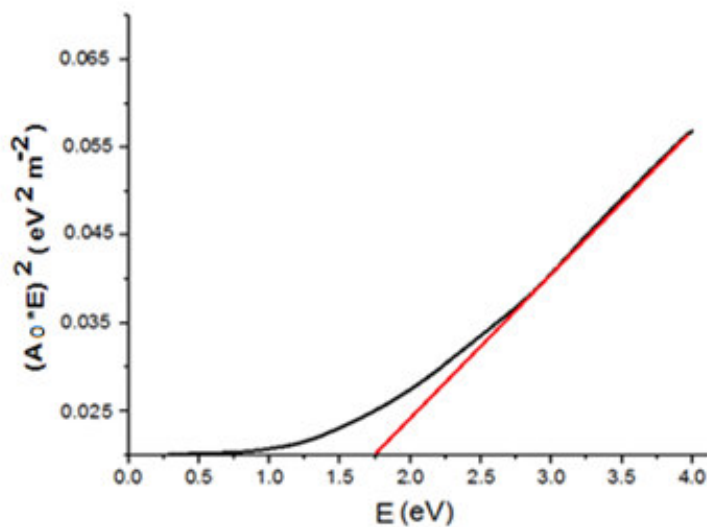


Figura 97. Ploteo de Tauc de la muestra Cu_2Se .

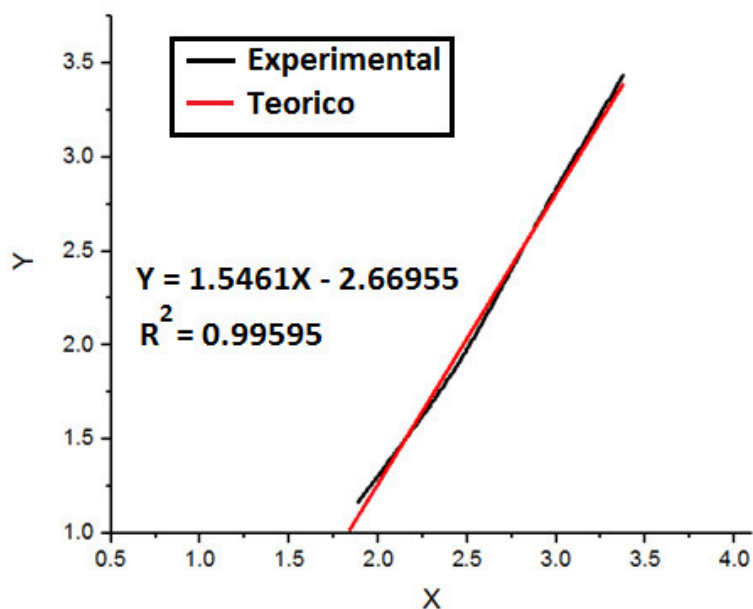


Figura 98. Intercepción de la tangente para el cálculo de la energía de banda prohibida directa del Cu_2Se .

El análisis de las muestras para detectar elementos en bajas concentraciones se realizó mediante la fluorescencia de rayos X. Antes de comenzar las lecturas se hizo primero la calibración del equipo realizando una lectura en una placa de acero inoxidable (SS316) donde el tiempo y número de cuentas al terminar fue de 2000 segundos y 15 532 785. La data fue analizada con el programa DppMCA versión 1.0.0.16 y el resultado del análisis se observa en la Figura 99, donde se puede apreciar el espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la aleación.

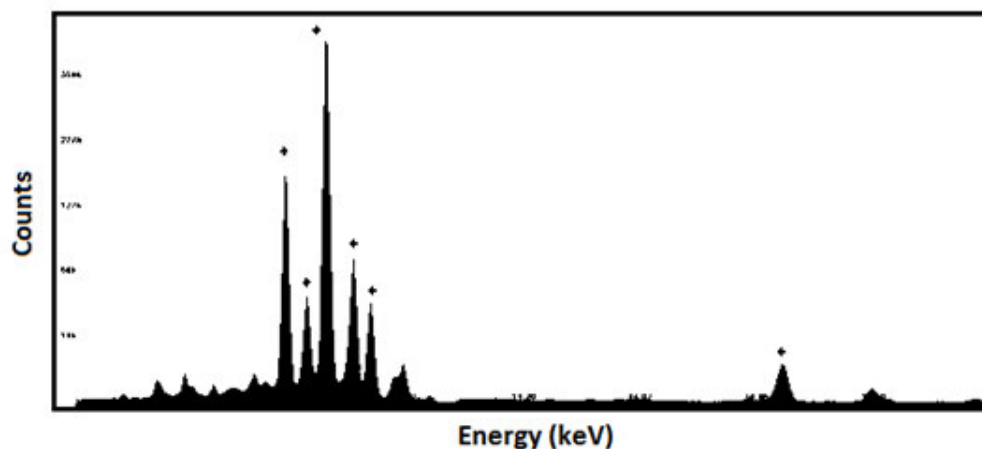


Figura 99. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la placa de acero inoxidable SS316.

Seguidamente se realizó la curva de calibración (Figura 100) eligiendo seis picos marcados que representan los elementos de la aleación en el gráfico de la figura 99, cuyos valores se registran en la tabla 25. El resultado de la calibración dio un R^2 de 1, indicando un alto grado de ajuste y confianza.

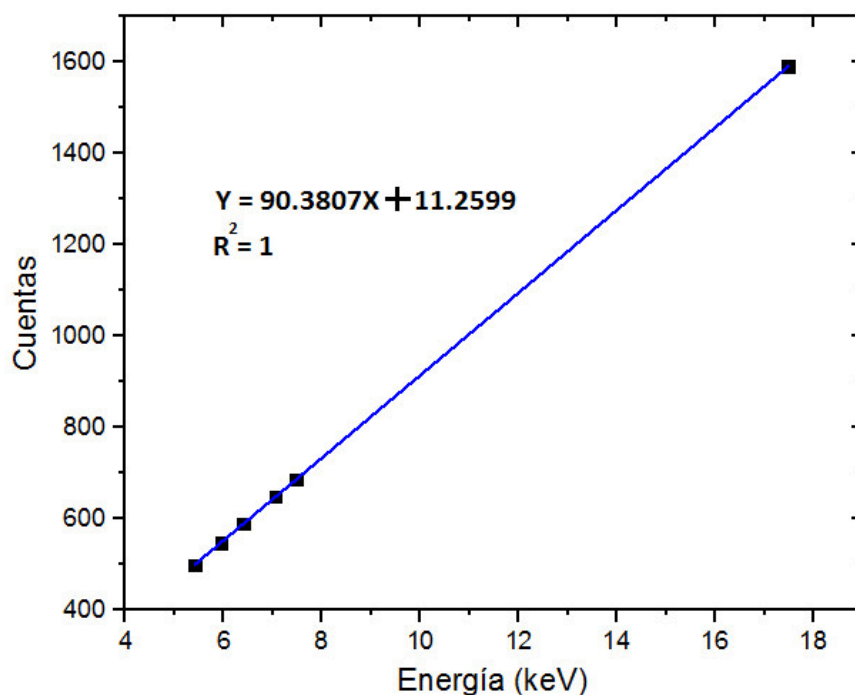


Figura 100. Curva de calibración.

Tabla 25. Valores de cada elemento.

Cuentas	Energía (KeV)	Elementos	Desviación
500	5.41	Cr	0.00253
548	5.94	Mn	-0.00036
589	6.40	Fe	-0.00551
649	7.05	Fe	0.00212
687	7.47	Ni	0.00124
1591	17.48	Mo	-0.0038

Todos los productos obtenidos se encuentran en tubos eppendorf, por lo tanto este contenedor podría mostrar algún pico extraño que no sea propia de la muestra entonces para evitar el problema se hace una lectura previa a un eppendorf limpio y seco. En la Figura 101, se aprecia estos picos ajenos los cuales no se tomaran en cuenta al momento de identificar a los elementos.

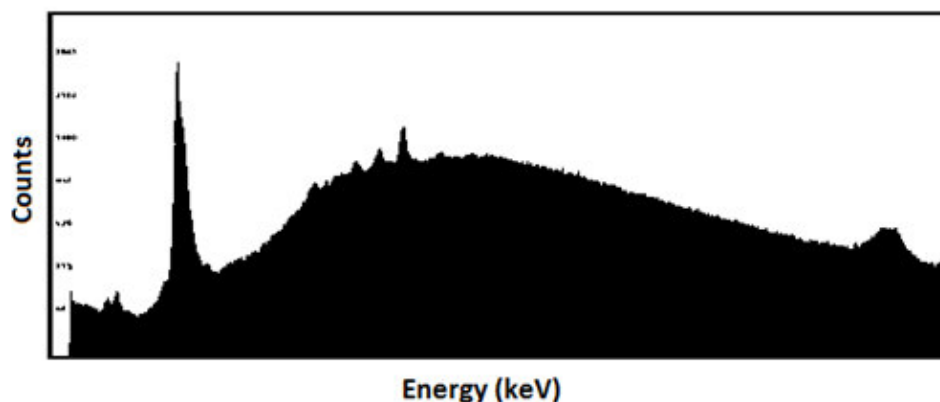


Figura 101. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) del tubo eppendorf.

El análisis cualitativo comenzó con la muestras obtenidas por mecano síntesis, la data dio como resultado el espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) en la Figura 102, que esta superpuesto al espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) del tubo de eppendorf, además hay cuatro picos preponderantes los cuales son identificados de manera inmediata empleando un segundo programa llamado PyMca (4.7.4), utilizando su barra de herramientas Peak Identifier ya que este programa usa por defecto una base de datos incorporada con las energías correspondientes a cada elemento, donde se encuentran las energías de emisión de las capas K, L, M.

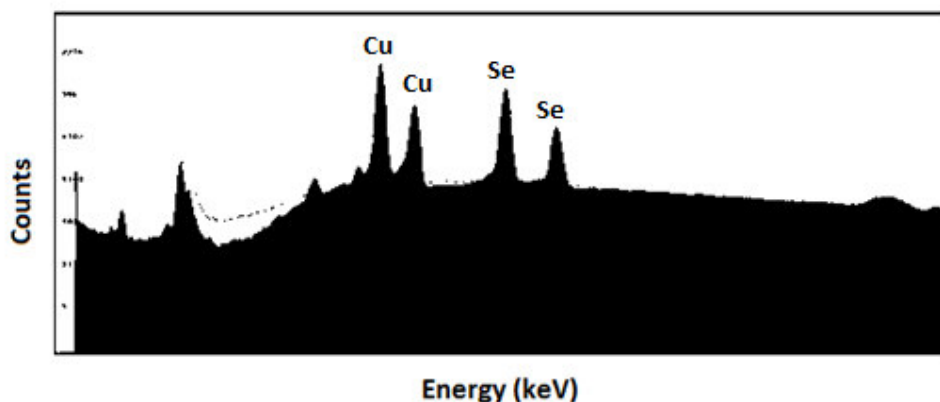


Figura 102. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la muestra Cu_2Se utilizando el programa DppMCA.

Adicionalmente con el software PyMca se realiza el análisis espectral en la muestra para determinar los elementos mediante sus energías de dispersión características. En la Figura 103, se presenta una vista genérica del espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) donde la región de análisis fue de 1.2 a 13.02 KeV, con parámetros de ajuste: Chi Square 53.31 y Last Chi Square 1.594%. Los picos se ajustan a la función Pseudo-Voigt, aquellos con mayor intensidad corresponden a los elementos mayoritarios cobre y selenio.

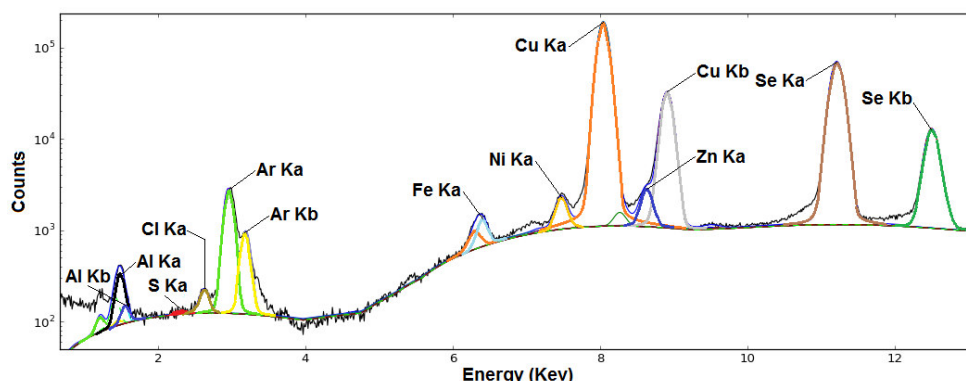


Figura 103. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) completo del Cu_2Se utilizando el programa PyMca.

Para apreciar con mayor claridad la utilidad de las deconvoluciones respectivas al determinar el aporte energético de los elementos, se toman diferentes porciones del espectro anterior. Por eso en la Figura 104 se muestra la zona de mayor importancia para nuestro estudio, pues aquí se encuentran las energías de emisión de los elementos más abundantes, siendo el primero el cobre cuyas bandas se encuentran acopladas en las zonas de energías correspondientes a la capa Ka (KL2 = 8.028 y KL3 = 8,048 KeV) y la capa Kb (KM2 = 8,905 KeV). El segundo elemento corresponde al selenio con la capa Ka (KL2 = 11.182 y KL3 = 11.222 KeV) y la capa Kb (KM3 = 12.494 y KN3 = 12.652 KeV). También se encuentran elementos extraños que se originan debido al contacto de los reactivos de partida con las herramientas utilizadas en el proceso de molienda mecánica.

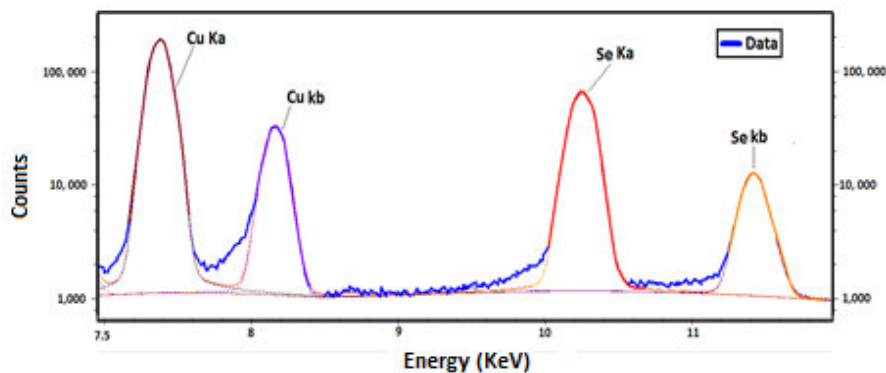


Figura 104. Determinación del cobre y selenio en la muestra Cu_2Se .

Las Figura 105, pertenece a otra región tomada del espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) general (Figura 103) por eso el espectro en (a) pertenece al metal ligero aluminio donde la región de análisis fue de 1.25 a 1.71 KeV y presenta dos bandas energéticas de las cuales el mayor aporte es de la capa Ka (KL3 = 1.487 KeV) y la menor Kb (KM3 = 1.554 KeV) mientras el espectro de la Figura 106 corresponden al cromo que aporta con una sola banda energética al igual que los metales pesados níquel (Figura 107) y hierro (Figura 108) con una sola banda energética Ka mientras la tabla 26 recopila las energías de emisión de las capas. Existen métodos de análisis más exhaustivos donde se emplea equipos de mayor precisión para la presencia de elementos, aun así los resultados obtenidos mediante el software PyMca son de gran ayuda al momento de cualificar trazos de contaminantes.

Tabla 26. Energías de emisión de los metales en la muestra.

Elemento	Región de análisis (KeV)	Grupo	Energía (KeV)
Cr	5.1-5.7	KL3	5.41
Fe	6.1-6.7	KL2	6.39
		KL3	6.40
Ni	7.1-7.7	KL2	7.46
		KL3	7.48

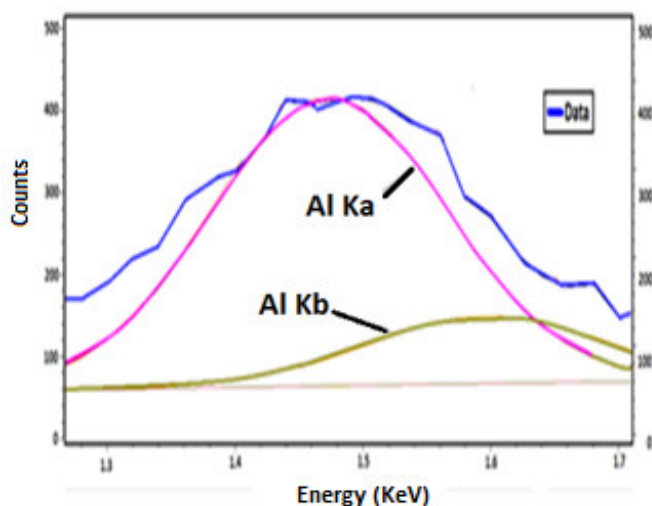


Figura 105. Determinación del aluminio.

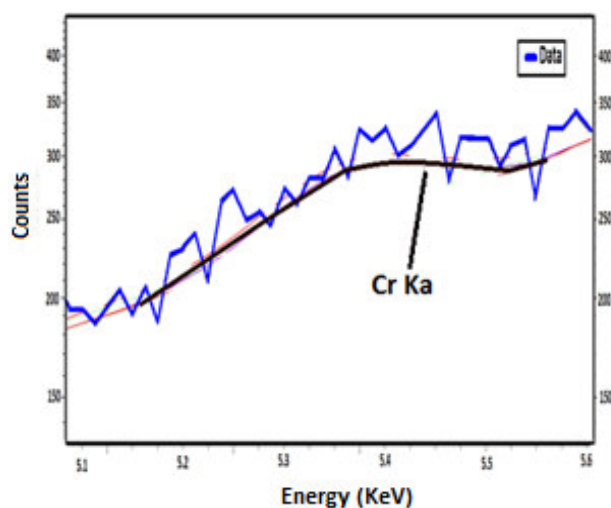


Figura 106. Determinación del cromo.

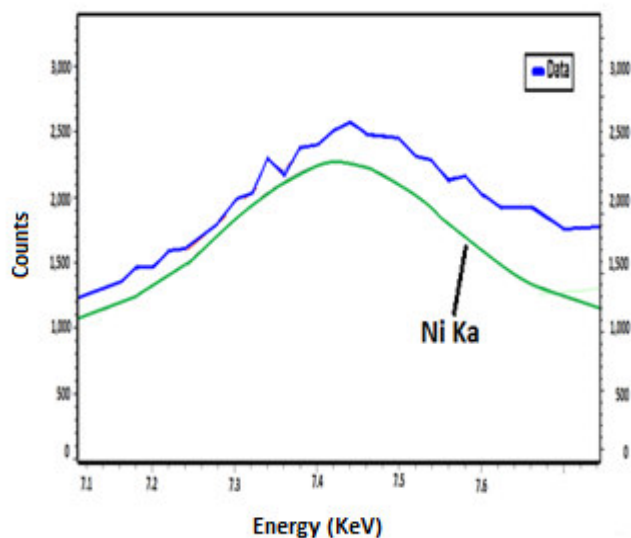


Figura 107. Determinación del níquel.

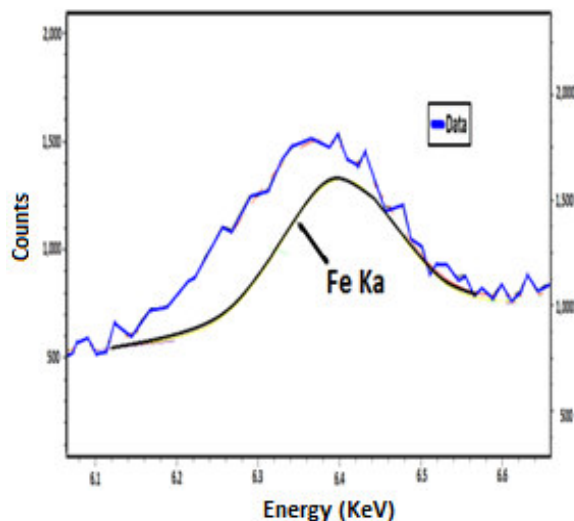


Figura 108. Determinación del hierro.

Las siguientes muestras analizadas fueron las sintetizadas mediante la técnica microondas, el tiempo de lectura para cada una fue de 15 minutos por igual y el rango de energía de análisis para todas fue de 0.26 a 22.5 KeV. El resultado se muestra en las Figuras 109, 110 y 111 que corresponden a los espectros de fluorescencia de rayos X (FRX) de las muestras CuSe (A), CuSe (B) y CuSe (C). Los elementos principales identificados en todos los espectros fueron el cobre y selenio, también se encontró azufre solamente en los espectros de la Figura 108 y 109, la presencia de este elemento se debe al compuesto Na_2SO_3 que es el agente reductor utilizado en todas las síntesis vía microondas. A través de la barra de herramienta Color Map Surface del software OriginPro 2017 se toma la data de los tres espectros para realizar un solo gráfico (Figura 112) tomando la región energética del cobre y selenio comprendida entre 6 y 13 KeV, para visualizar como varía el número de cuentas con el tiempo dando un máximo de cuentas cuando la energía está entre 7 y 8 KeV. A diferencia del espectro analizado anteriormente, en los tres espectros no se identificaron trazas de metales que contaminaran las muestras debido a que los reactivos estuvieron en contacto con materiales de vidrio.

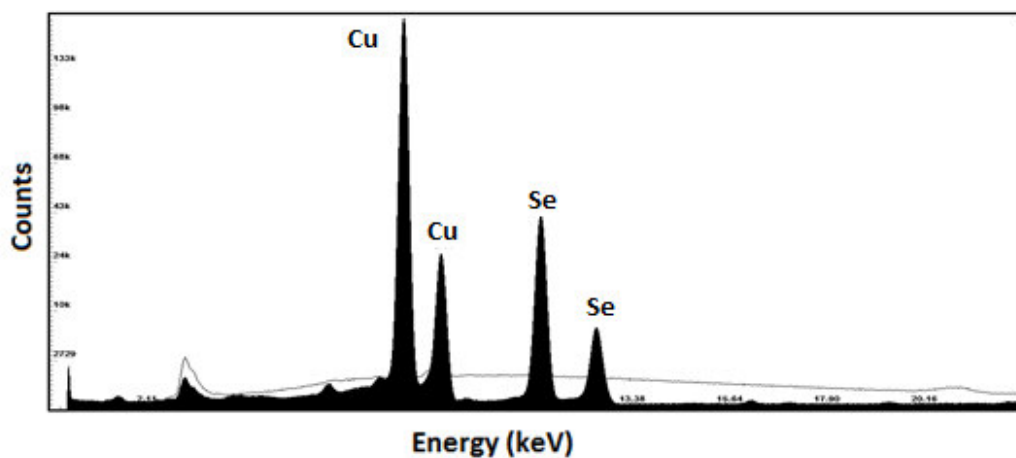


Figura 109. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la muestra CuSe (A).

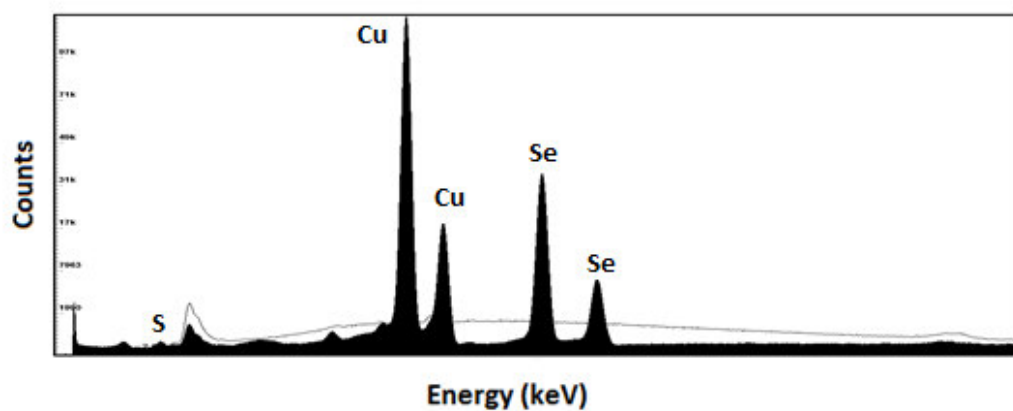


Figura 110. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la muestra CuSe (B).

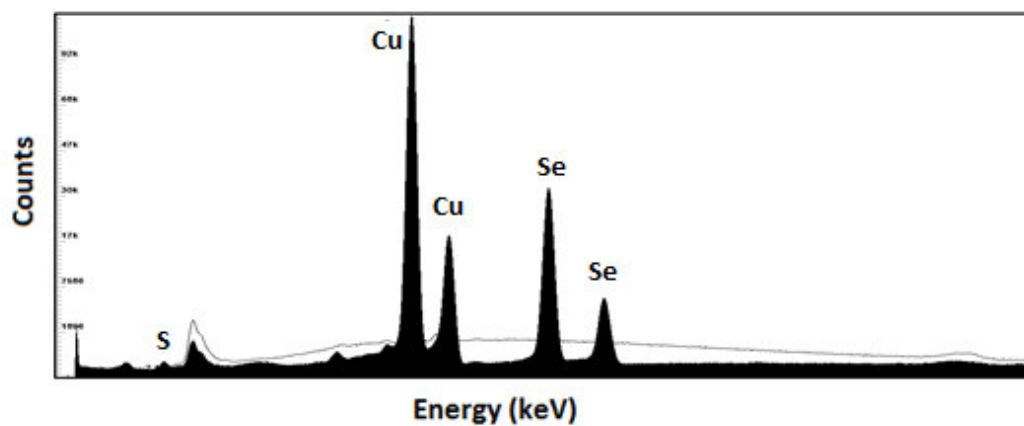


Figura 111. Espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) de la muestra CuSe (C).

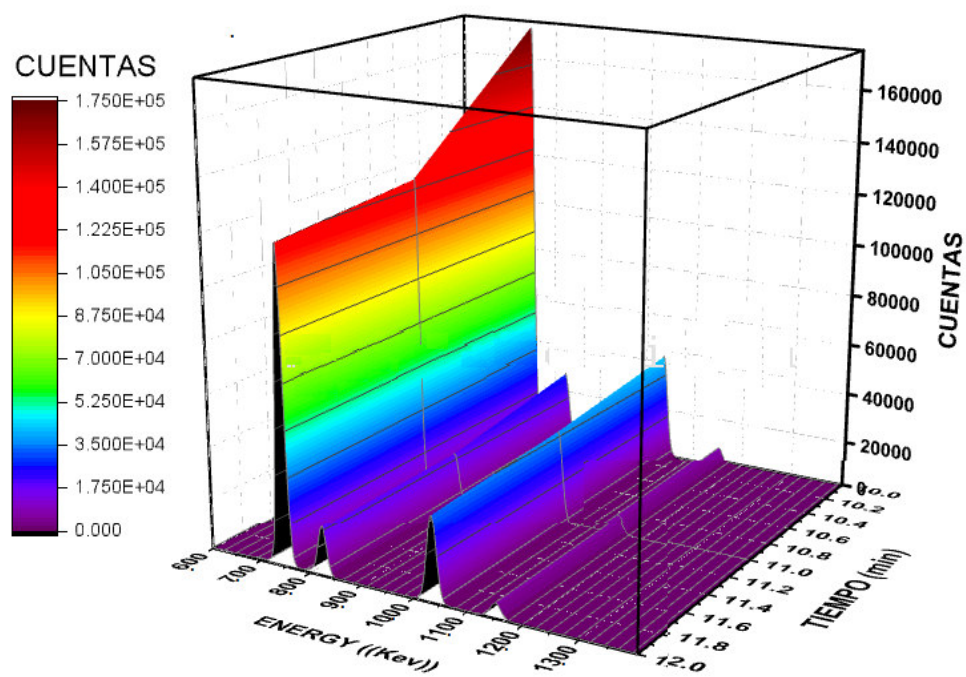


Figura 112. Análisis de las muestra de seleniuro de cobre entre los 6 y 13 KeV.

9 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron nanoestructuras de compuestos tipo cobre-selenio mediante las técnicas de microondas y mecano-síntesis.
- La técnica microondas permitió obtener nanoestructuras solo con fases de seleniuro de cobre sin impurezas, caso contrario que ocurrió en la mecano-síntesis donde se obtuvo una fase ajena de óxido de cobre en una menor proporción que la fase Cu_2Se y trazas de metales que solo se pudieron detectar mediante el análisis de fluorescencia de rayos X (FRX).
- La banda de energía prohibida directa obtenida de las muestras producidas por ambas técnicas de síntesis se encuentra entre 1 y 2eV por lo tanto estos materiales pueden ser utilizados para fabricar dispositivos electrónicos.

10 RECOMENDACIONES

- En la síntesis microondas (MW) se recomienda utilizar agentes complejantes para minimizar el fenómeno de aglomeración durante la formación de las nanoestructuras.
- En la mecano-síntesis se recomienda utilizar un contenedor y bolas de teflón u óxido de zirconio en lugar de acero inoxidable para evitar la incrustación de metales en la nanoestructura.
- En la síntesis microondas (MW) se recomienda emplear solventes con mayor tangente de pérdida y punto de ebullición para brindar la energía suficiente y ocurran las reacciones que involucran al selenio.
- Se recomienda en la síntesis microondas (MW) Tratar de mantener una temperatura constante y evitar los saltos de temperatura que podrían ocurrir en la síntesis vía microondas.

11 BIBLIOGRAFÍA

1. Bhuse, V.M.; Hankare, P.P. A simple, convenient, low temperature route to grow polycrystalline copper selenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*. **2003**, 80, 82-88.
2. Subas, R.; Jagminas, A. Optical investigation and application of copper selenide nanowires. *Lithuanian Journal of Physics*. **2007**, 47,361-364.
3. Yeong-Hui, S.; Byung-Seok, L. Facile Microwave-Assisted Synthesis of Multiphase CuInSe₂ Nanoparticles and Role of Secondary CuSe Phase on Photovoltaic Device Performance. *The journal of Physical Chemistry*. **2013**, 117, 9529-9536.
4. Chenglong, S.; Xuekui, X. Atomic-Level Characterization of Dynamics of Copper Ions in CuAgSe. *The journal of Physical Chemistry*. **2016**,120, 3229-3234.
5. Jun, X.; Weixin, Z.; Zeheng, Y. Large-Scale Synthesis of Long Crystalline Cu_{2-x}Se Nanowire Bundles by Water-Evaporation-Induced –Self-Assembly and Their Application in Gas Sensing. *Advanced Functional Materials*. **2009**, 19, 1759-1766.
6. Lakshmikumar, S.T.; Rastogi, A.C. Selenization of Cu and In thin films for the preparation of selenide photo-absorber layers in solar cells using Se vapour source. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1994**, 32, 7-19.
7. Kaviyarasu, K.; Ayeshamariam, A. Solution processing of CuSe quantum dots: Photocatalytic activity under RhB for UV and visible-light solar irradiation. *Materials Science and Engineering: B*. **2016**, 210, 1-9.
8. Kingston, S.J.; Haswell, S.J. Microwave-enhanced Chemistry. *American Chemical Society Publication*. **1997**, 1, 3-20.
9. Peña, V.A. Mecanosíntesis. *Revista de investigación de Física*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.**1998**, 1, 1-25.
10. Martin, D. Víctor contra Frankenstein: Una visión de lo monstruoso en el mito del moderno Prometeo. *Revista Bajo Palabra*. **2007**, 2, 81-90.
11. Drexler, E. Engines of creation: the coming era of nanotechnology, 1^{ra} ed.; Anchor books, 1986, pp 146-160.
12. Martín-Gago, J.A.; Méndez, j. Nanotecnología macromoléculas y manipulación molecular. *Revista Española de Física*. **2005**, 19, 19-23.
13. Andrade, M.L.; López, L.I.; Sáenz, A. Nanotubos de carbono funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. **2012**, 43, 9-18.
14. Feynman, R.P.; There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and science*. **1960**, 23, 22-36.

15. Bertorelle, F.; Wilhelm, C. Fluorescence-Modified Superparamagnetic Nanoparticles: Intracellular Uptake and Use in Cellular Imaging. *Langmuir*. 2006, 22, 5385-5391.
16. Taniguchi, N. On the Basic Concept of Nanotechnology. *Proceedings of International Conference on Precision Engineering*. **1974**, 18-23.
17. Alario, M.A. De la química interestelar al nanocoche: Fullerenos y Nanotubos. *Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y naturales*. **2009**, 103, 323-339.
18. Clavijo, D.; Alfonso, G. Nanotecnología en el diagnóstico y tratamiento médico. *Revista científica Javeriana*. **2008**, 49, 388-398.
19. Calderón, J.; Avila, E. Confluencia de la nanotecnología y biomedicina en la neuroprotección. *Revista de la Sociedad Mexicana de Biotecnología y bioingeniería A.C.* **2010**, 14, 30-42.
20. Hashemi, R.; Nassar, N.; Pereira, P. Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges. **2014**, 133, 374-387.
21. Roco, M.C. Nanoscale Science and Engineering: Unifying and Transforming Tools. *American Institute of chemical Engineers*. **2004**, 50, 890-897.
22. Sung, W.P.; Tsai, T.T.; Wu, M.j. Airborne bacteria by nano-Ag/TiO₂ as photocatalyst: Feasibility study in museum and nursing institutions. *Journal of Environmental Engineering*. **2010**, 137, 163-170.
23. Anandan, S.; Pitchumani, S.; Muthuraaman. Heteropolyacid-impregnated PVDF as a solid polymer electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Material and Solar Cells*. **2006**, 90, 1715-1720.
24. Hashim, A.; Molčan, M. Bacterial magnetite nanoparticles - magnetospirillum magnetotacticum sp. AMB-1 magnetosomes. *Nanocon*. **2011**, 9, 21-23.
25. Caldorera, M.; Guimard, N. Designer nanoparticles: Incorporating size, shape, and triggered release into nanoscale drug carriers. *Expert Opin Drug Deliv*. **2010**, 7, 479-495.
26. Ueda, J.; Samusawa, M. Recreating the Lycurgus effect from silver nanoparticles in solutions and in silica gel. *Journal of Materials Science*. **2014**, 49, 3299-3304.
27. Rendón, L.; Arenas, J. Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. *Science*. **1996**, 273, 223-225.
28. Palomar, T.; Villegas, M.A. Chemical degradation and chromophores of 18th century window glasses. *Glass technology: European journal of glass science and technology part A*. **2011**, 52, 125-134.
29. Hansen, T.; Delariva, A. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening?. *Accounts of chemical research*. **2012**, 46, 1720-1730.

30. Xiaohua, H.; Mostafa, A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*. **2010**, 1, 13-28.
31. Giorgi, R.; Ambrosi, M. Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation. *Chemistry a European Journal*. **2010**, 16, 9374-9382.
32. Singh, M.; Manikandan, S. Nanoparticles: A New Technology with Wide Applications. *Research Journal of nanoscience and technology*. **2010**, 1, 1-11.
33. Tuan, A.H.; Nguyen, V. Evaporation of Nanoparticle Droplets on Smooth Hydrophobic Surfaces: The Inner Coffee Ring Deposits. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2013**, 117, 4707-4716.
34. Bora, B.; Wong, C.S. Understanding the mechanism of nanoparticle formation in wire explosion process. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. **2013**, 117, 1-6.
35. Haynes, C.; Van, R. Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2001**, 105, 5599-5611.
36. Pattekari, P.; Zheng, Z. Top-down and Bottom-up Approaches in Production of Aqueous Nanocolloids of Low Soluble Drug Paclitaxel. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2011**, 13, 9014-9019.
37. Hongshui, W.; Xueliang, Q. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2005**, 256, 111-115.
38. Singh, L.; Kumar, R. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2014**, 214, 17-37.
39. Chieng, B.; Loo, Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *Materials Letters*. 2012, 73, 78-82.
40. Jingying, W.; Fenglian, R. Solvothermal synthesis and magnetic properties of size-controlled nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 479, 791-796.
41. Resaei, S.; Manoucheri. One-step chemical vapor deposition and modification of silica nanoparticles at the lowest possible temperature and superhydrophobic surface fabrication. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 252, 11-16.

42. Patsula, V.; Kosinova, L. Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Synthesis by Thermal Decomposition of Iron (III) Glucuronate and Application in Magnetic Resonance Imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2016**, 8, 7238-7247.
43. Liu, Y.; Mai, S. Differences between top-down and bottom-up approaches in mineralizing thick, partially-demineralized collagen scaffolds. *Acta Biomater*. **2011**, 7, 1742-1751.
44. Dahoumane, S.; Jeffryes, C. Biosynthesis of Inorganic Nanoparticles: A Fresh Look at the Control of Shape, Size and Composition. *Bioengineering*. **2017**, 4, 1-16.
45. Wang, C.; Li, S. Selenium minerals and the recovery of selenium from copper refinery anode slimes. *The Journal of Southern African Institute of mining and metallurgy*. **2016**, 116, 593-600.
46. Koljonen, T. Selenium as an indicator element in geochemical exploration. *Geological Society of America Bulletin journal*. **1977**, 49, 85-88.
47. Morris, J.; Crane, S. Selenium Toxicity from a Misformulated Dietary Supplement, Adverse Health Effects, and the Temporal Response in the Nail Biologic Monitor. *Nutrients*. **2013**, 5, 1024-1057.
48. Stüeken, E.; Foriel, J. Selenium isotope ratios, redox changes and biological productivity across the end-Permian mass extinction. *Chemical Geology*. **2015**, 410, 28-39.
49. Saunders, A.P. The Allotropic Forms of Selenium. *The Journal of Physical Chemistry*. **1900**, 4, 423-513.
50. Minaev, V.S.; Timoshenkov, S.P. Structural and phase transformations in condensed selenium. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. **2005**, 7, 1717-1741.
51. Kunioka, A.; Nakada, T. High-efficiency Selenium Photovoltaic Solar Cells. *Japanese Journal of applied Physics*. **1982**, 21, 73-75.
52. Calvez, L.; Ma, H. Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR. *Advanced Materials*. **2007**, 19, 129-132.
53. Gramels, J. Selenium Rectifiers — Factors in Their Application. *Bell Labs Technical Journal*. **1953**, 32, 1469-1492.
54. Mususawa, T.; Saito, I. Development of an Amorphous Selenium-Based Photodetector Driven by a Diamond Cold Cathode. *Sensors*. **2013**, 13, 13744-13778.
55. Hosler, D.; Macfarlane. Copper Sources, Metal Production, and Metals Trade in Late Postclassic Mesoamerica. *Science*. **1996**, 273, 1819-1824.
56. Loyson, P. Chemistry in the Time of the Pharaohs. *Journal of Chemical Education*. **2011**, 88, 146-150.

57. Li, M.; Zinkle. Physical and Mechanical Properties of Copper and copper Alloys. *Comprehensive Nuclear Materials*. **2012**, 4, 667-690.
58. Housecroft, C.; Sharpe, A. Química Inorgánica, 2nd ed.; Pearson Educacion, 2006, pp 634-639.
59. Peña, D.Y.; Vásquez, C. Corrosión de partes de vehículos fabricadas con latón y bronce expuestas a mezclas de bioetanol-gasolina. *Revista ION*. **2011**, 24, 43-52.
60. Campbell, F.C. Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, 1^{ra} ed.; ASM International, 2008, pp 469-486.
61. Carmona, A.; Criado, A. Física de semiconductores en la enseñanza básica de la electrónica: primeros pasos de un proceso de transposición didáctica. *Enseñanza de las ciencias*. **2011**, 29, 89-100.
62. Busch, G. Early history of the physics and chemistry of semiconductors – from doubts to fact in a hundred years. *European Journal of Physics*. **1989**, 10, 254-263.
63. Samanta, L.K.; Chatterjee, S. On the Linear, Nonlinear, and Optoelectronic Properties of Some Multinary Compound Semiconductors. *Physica status solidi b*. **1994**, 182, 85-89.
64. Hui, Y.; Xudong, W. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂. *Progress in Natural Science: Materials International*. **2013**, 23, 402-407.
65. Ding, Z.; Quinn, B. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence from silicon nanocrystal quantum dots. *Science*. **2002**, 296, 1293-1297.
66. Mott, N.F.; The metal-insulator transition in extrinsic semiconductors. *Advances in Physics*. **1972**, 21, 785-823.
67. Asendorf, R. Application of group theory to the band theory of solids. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*. **1961**, 2, 31-57.
68. Yacobi, B.G. Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles, 1^{ra} ed.; Kluwer Academic Publishers New York, 2003, pp 43-48.
69. Patidar, D.; Saxena, N.S. Characterization of single phase copper selenide nanoparticles and their growth mechanism. *Journal of Crystal Growth*. **2012**, 343, 68-72.
70. Hsing, H.; Wei, H.; Cuprous selenide nano-crystal synthesis and characterization. *Materials Research Bulletin*. **2013**, 48, 715-720.
71. Huiyu, C.; Seong, Y. Solvothermal Synthesis and Characterization of Chalcopyrite CuInSe₂Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*. **2010**, 5, 217-223.

72. Chepeleva, I.; Ermakovich, K. Formation of Radiation-Induced Defects in Glasses of the Copper–Arsenic–Selenium System. *Glass Physics and Chemistry*. **2003**, 29, 160-165.
73. Xie, Y.; Zheng, X. Sonochemical synthesis and mechanistic study of copper selenides Cu_{2-x}Se , CuSe , and Cu_3Se_2 . *Inorganic Chemistry*. **2002**, 41, 387-392.
74. Dhasade, S.; Thombare, J.; Copper selenide nanorods grown at room temperature by electrodeposition. **2015**, 30, 48-55.
75. Peranantham, P.; Jeyachandran, Y.L. The effect of annealing on vacuum-evaporated copper selenide and indium telluride thin films. *Materials Characterization*. **2007**, 58, 756-764.
76. Gurin, V.S.; Alexeenko, A. Copper and copper selenide nanoparticles in the sol-gel matrices: Structural and optical. *Materials Science and Engineering: C*. **2006**, 26, 952-955.
77. Lakshmi, M.; Bindu, K. Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters. *Thin Solid Films*. **2000**, 370, 89-95.
78. Naghavi, N.; Spiering, S. High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD). *Photovoltaics*. **2003**, 11, 437-443.
79. Ming, Xue.; Yong, Zhou. Fabrication and Electrochemical Characterization of Copper Selenide Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*. **2006**, 153, 2262-2268.
80. Bernardini, G.P.; Catani, A. The Cu-Se System. *Mineralium Deposita*. **1968**, 3, 375-380.
81. Chakrabati, D.J. The Cu-Se (copper-Selenium) System. *Bulletin of alloy phase diagrams*. **1981**, 2, 305-315.
82. Zhenmin, D.; Cuiping, G. Thermodynamic modeling of the Cu–Se system. *International Journal of Materials Research*. **2008**, 99, 294-300.
83. Vollmer, M. Physics of the microwave oven. *Physics Education*. **2004**, 39, 74-81.
84. Riyopoulos, S. Magnetron theory. *Physics of Plasmas*. **1996**, 3, 1137-1161.
85. Shimoda, K. Theory of Split-Anode Magnetrons by Sin-itiro Tomonaga. *AAPPS Bulletin*. **2006**, 16, 17-22.
86. Yan, H.; Li, Z. Effects of microwave radiation on brain energy metabolism and related mechanisms. *Military Medical Research*. **2015**, 2, 1-8.
87. Merk, S.; Neubauer, H. Comparison of different methods for the isolation of *Burkholderia cepacia* DNA from pure cultures and waste water. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. **2001**, 204, 127-131.

88. Susumu, S.; Koji, T. Microwave Power Transmission Technologies for Solar Power Satellites Sign In or Purchase. *Browse Journals & Magazines*. **2013**, 101, 1438-1447.
89. Prado, J. Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *Anales de Química*. **2011**, 107, 129-136.
90. Vadivambal, R.; Jayas, D.S. Non-uniform Temperature Distribution During Microwave Heating of Food Materials—A Review. *Food and Bioprocess Technology*. **2010**, 3, 161-171.
91. Jobic, H.; Santander, J.E. Experimental evidence of selective heating of molecules adsorbed in nanopores under microwave radiation. *Physical Review Letters*. **2011**, 106, 401-404.
92. Raner, K.D.; Cristopher, R. A New Microwave Reactor for Batchwise Organic Synthesis. *The Journal of Organic Chemistry*. **1995**, 60, 2456-2460.
93. Horikoshi, S. Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications, 1^{ra} ed.; Wiley-VCH, 2013, pp 42-46.
94. Ravichandran, S. Microwave Synthesis - A Potential Tool for Green Chemistry. *International Journal of ChemTech Research*. **2011**, 3, 466-470.
95. Suryanarayana, C. Mechanical Alloying and Milling, 1^{ra} ed.; Marcel Dekker, 2003, pp 11-17.
96. Rios, J.; Músquiz, E. Mechanochemistry as a Simple Method to Obtain a Magnetic Composite (Activated Carbon/Fe₃O₄) for Hyperthermia Treatment. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. **2016**, 7, 19-28.
97. Krycer, I.; Hersey, J. Fine powder mixing in a vibratory ball mill. *International Journal of Pharmaceutics*. **1980**, 6, 119-129.
98. Huynh, K.; Sunwoo, B. Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*. **2014**, 21, 155-164.
99. Gotor, F.J.; Achimovicova, M. Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills. *Powder Technology*. **2013**, 233, 1-7.
100. Prasad, T.; Manohar, R. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*. **2012**, 2, 22-48.
101. Suryanarayana, C. Mechanical Alloying and Milling, 1^{ra} ed.; Marcel Dekker, 2003, pp 43-45.
102. Gaffet, E. Mechanical Processing for Nanomaterials. *American Scientific Publishers*. **2004**, 10, 1-39.
103. Gilman, P.S.; Mechanical alloying. *Annual Review of Materials Science*. **1983**, 13, 279-300.
104. Tróchez, J.C. Aplicación del método de rietveld en el análisis de la estructura de los compuestos RNiBC. *Nova Scientia*. **2013**, 1, 60-65.
105. Leroy, A. Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer. *Journal of Applied Physics*. **1950**, 21, 137-142.

106. Izumi, F.; Ikeda, T. Implementation of the Williamson–Hall and Halder–Wagner Methods into RIETAN-FP. *Advanced Ceramics Research Center Annual Report*. **2014**, 3, 33-38.
107. Viezbicke, D.; Patel, S. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi B*. **2015**, 252, 1700-1710.
108. Justo, A.; Morrillo, E. Técnicas de difracción de Rayos X para la identificación cualitativa y cuantitativa de minerales de la arcilla. *Ciencia y Tecnología de Materiales*. **1999**, 2, 77-86.
109. Bogner, A.; Jouneau, P. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron*. **2007**, 38, 390-401.
110. Baranowska, I.; Barchański, L. X-Ray Fluorescence Spectrometry in Multielemental Analysis of Hair and Teeth. 2004, 13, 639-646.
111. Castaño, J.L. Espectrometría derivada en química clínica. *Química Clínica*. **1991**, 10, 347-359.
112. Fabiana, M. Empleo de espectroscopia raman, difracción de rayos x y microscopia electrónica para el análisis de pigmentos en cerámicas vaquerías. *Boletín del museo chileno de arte precolombino*. **2012**, 17, 65-74.
113. Jing, L.; Wenjun, F. Simultaneous phase and morphology controllable synthesis of copper selenide films by microwave-assisted nonaqueous approach. *Solid State Sciences*. **2013**, 16, 125-129.
114. Yong-Qiang, L.; Feng-Xia, W. Facile Microwave-Assisted Synthesis of Klockmannite CuSe Nanosheets and Their Exceptional Electrical Properties. *Scientific Reports*. **2014**, 4, 1-8.
115. Machado, K.D. Structural study of Cu_{2-x}Se alloys produced by mechanical alloying. *Acta Crystallographica Section B*. **2004**, 60, 282-286.
116. Fengxia, R.; Yan, B. Chemical synthesis of Cu₂Se nanoparticles at room temperature. *Materials Research Bulletin*. 2012, 47, 92-95.
117. Yong, Z.; Zheng, Q. Microwave-assisted elemental direct reaction route to nanocrystalline copper chalcogenides CuSe and Cu₂Te. *Journal of Materials Chemistry*. **2002**, 12, 2747-27449.
118. Sonia, S.; Suresh, P. Influence of growth and photocatalytic properties of copper selenide(CuSe) nanoparticles using reflux condensation method. *Applied Surface Science*. **2013**, 283, 802-807.

119. Xuebo, C.; Cui, Z. Microwave-Enhanced Synthesis of Cu_3Se_2 Nanoplates and Assembly of Photovoltaic $\text{CdTe-Cu}_3\text{Se}_2$ Clusters. *Journal of Materials Chemistry*. **2007**, 11, 6658-6662.
120. Kumar, P.; Singh, K. Template free-solvothermally synthesized copper selenide (CuSe , Cu_{2-x}Se , $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ and Cu_2Se) hexagonal nanoplates from different precursors at low temperature. *Journal of Crystal Growth*. **2010**, 312, 2804-2813.
121. Yeong, S.; Byung, Lee. Facile Microwave-Assisted Synthesis of Multiphase CuInSe_2 Nanoparticles and Role of Secondary CuSe Phase on Photovoltaic Device Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2013**, 117, 9529-9536.
122. Yi-Hong, J.; Zhen-Hua, G. Enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. **2016**, 680, 273-277.
123. Bernardini, G.P.; Catani, A. The Cu-Se System. *Mineralium Deposita*. **1968**, 3, 375-380.
124. Chang-Ting, Y. Copper selenide crystallites synthesized using the hot-injection process. *Advanced Powder Technology*. **2016**, 27, 959-963.
125. Ohtani, T.; Motoki, M. Synthesis of binary copper chalcogenides by mechanical alloying. *Materials Research Bulletin*. **1995**, 30, 1495-1504.
126. Yue, Z.; Lele, P. Layer-by-Layer Assembly of Two-Dimensional Colloidal Cu_2Se Nanoplates and Their Layer-Dependent Conductivity. *Chemistry of Materials*. **2016**, 28, 4307-4314.
127. Harmanmeet, K.; Jaskiran, K. Electrochemical synthesis and characterization of Cu_2Se nanowires. *Superlattices and Microstructures*. **2013**, 64, 294-302.
128. Kristl, M.; Ban, I. Preparation of Nanosized Copper and Cadmium Chalcogenides by Mechanochemical Synthesis. *Materials and Manufacturing Processes*. **2013**, 28, 1009-1013.
129. Murali, K.R.; Xavier, R. Characteristics of brush electroplated copper selenide thin films. *Chalcogenide Letters*. **2009**, 6, 683-687.
130. Kalenga, M.P.; Govindraju, S. Fabrication of a Schottky Device Using CuSe Nanoparticles: Colloidal versus Microwave Digestive Synthesis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2015**, 15, 4480-4486.
131. Yu-lin, Y.; Xue-feng, Q. A novel solid-liquid route for the preparation of Cu_3Se_2 and Ag_2Se nanocrystals. *Inorganic Chemistry Communications*. **2003**, 6, 34-37.
132. Yingshi, J.; Mi-Kyung, H. Na-Doping Effects on Thermoelectric Properties of Cu_{2-x}Se Nanoplates. *Applied Sciences*. **2018**, 8, 12.

133. Hsing-I, H.; Wei-Hsiang, H. Cuprous selenide nano-crystal synthesis and characterization. *Materials Research Bulletin*. **2013**, 48, 715-720.

134. Suryanarayana, C. Mechanical Alloying and Milling, 1st ed.; Marcel Dekker, 2003, pp 66-68.

12 ANEXO

12.1 Parcela de Tauc.

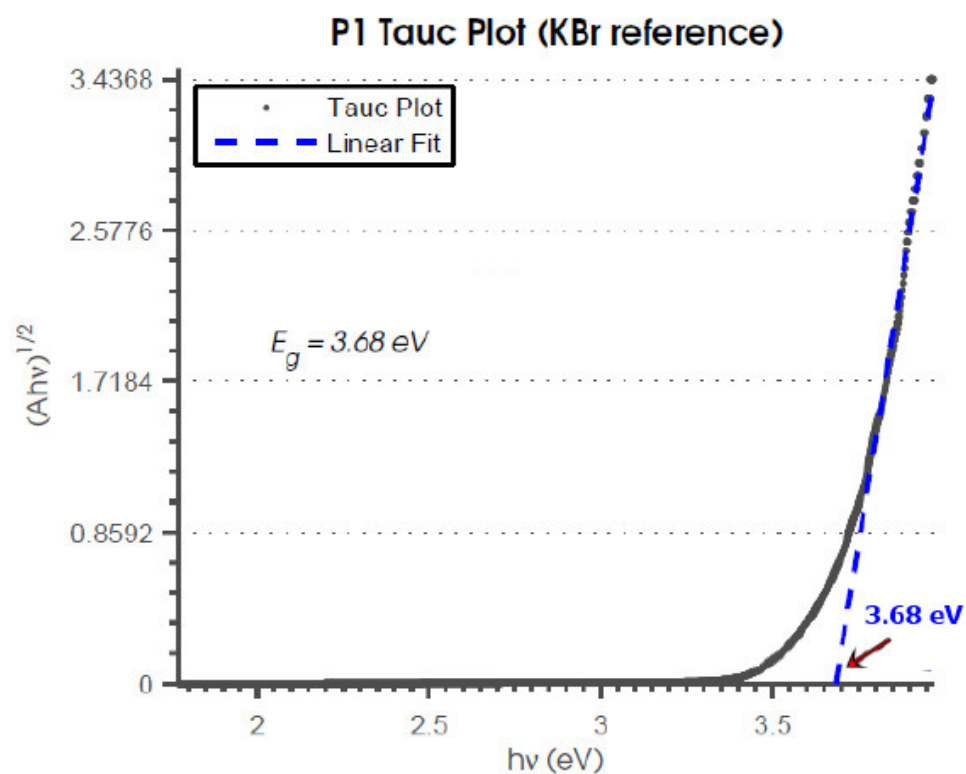


Figura 113. Energía de banda prohibida directa del anatase.

12.2 Equipo de molienda de sistema vibratorio

Tabla 27. Características del equipo.

Molino de sistema vibratorio modelo SPEX 8000M	
Voltaje	115 V/230 V
Amperaje	5.5 A/2.7A
Frecuencia	1725 rpm/1425 rpm
Peso	35 kg
Dimensiones	48 cm x 36 cm x 48 cm
Hp	1/3
Movimiento de la abrazadera	1060 ciclos/minuto

12.3 Muestras de seleniuro de cobre utilizadas en los experimentos

Tabla 28. Cantidad de reactivos utilizados al inicio de la síntesis.

Muestra	Relación	cobre (mol)	selenio (mol)	Sulfito de sodio (mol)
CuSe (A)	1:1	0.0041	0.0033	0.0550
CuSe (B)	2:1	0.0041	0.0016	0.0275
CuSe (C)	3:2	0.0031	0.0016	0.0275

12.4 Software Crystallographica Search-Match 2.1

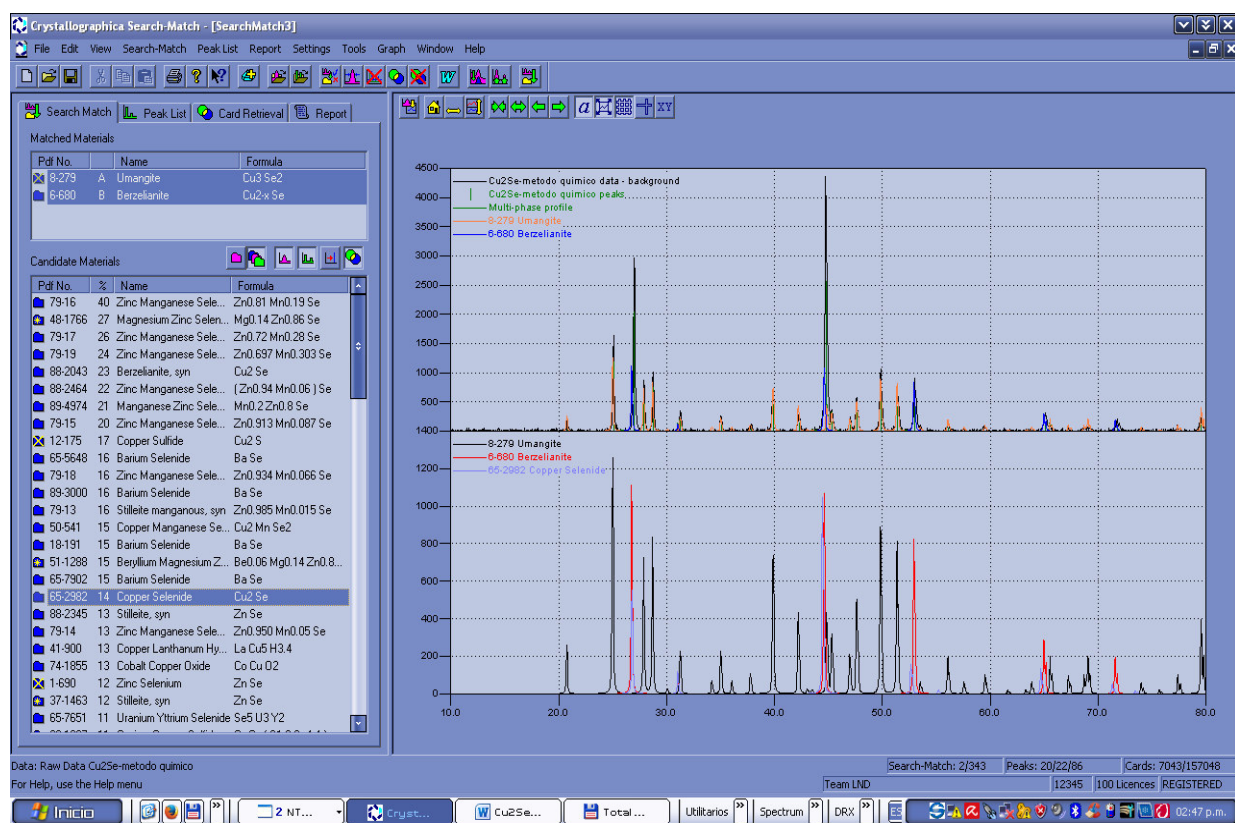


Figura 114. Ventana principal del Search Match.

12.5 Software MAUD 2.7

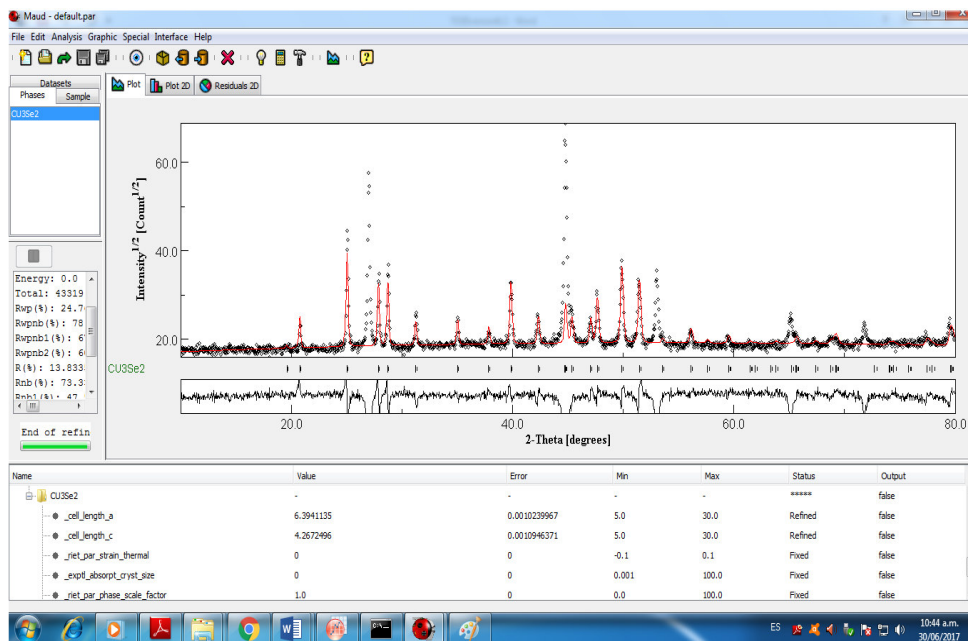


Figura 115. Vista general del refinamiento en la ventana del software.

12.6 Software OriginPro 2017 b9.4.0.220

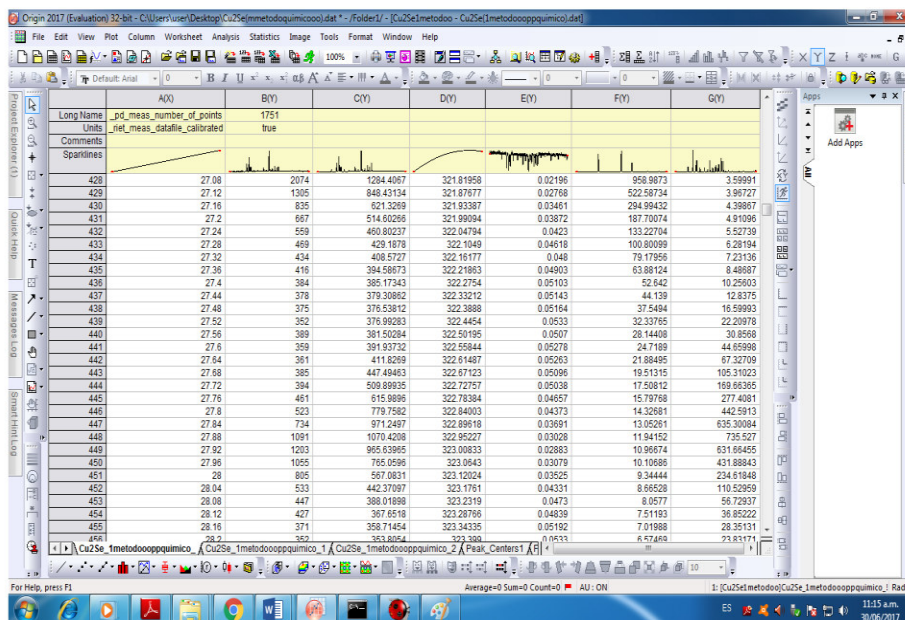


Figura 116. Separación de las fases para la muestra CuSe (A).

12.7 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos de cobre y selenio.

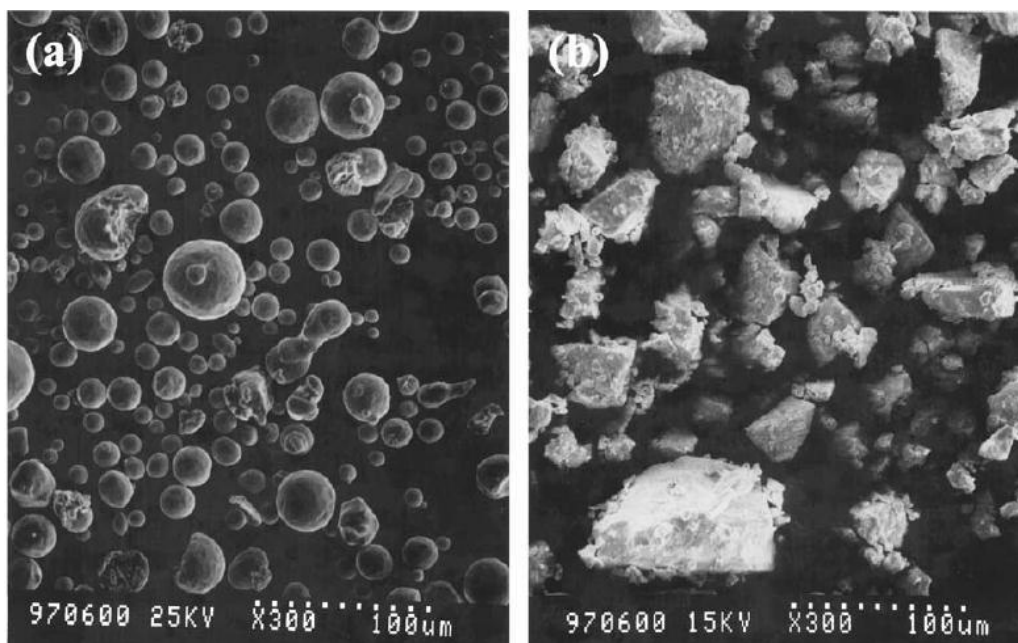


Figura 117. a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos de cobre con morfología esférica; b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) del polvo de selenio con forma poliédrica regular.

12.8 Áreas de análisis de las muestras de seleniuro de cobre

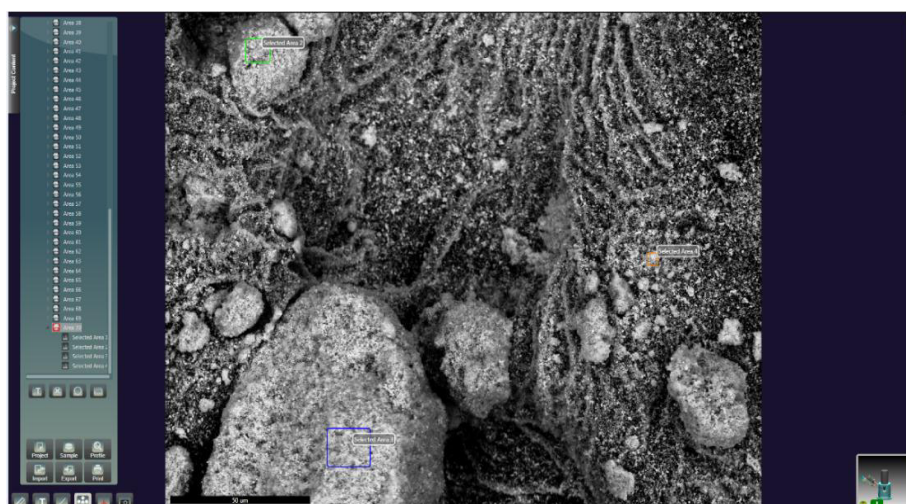


Figura 118. Área número 70 de la muestra sintetizada por la técnica microonda (MW).

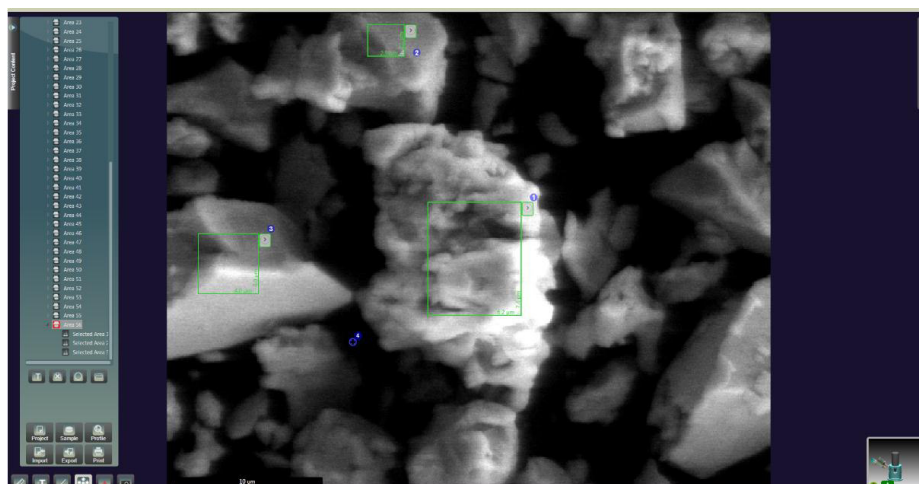


Figura 119. Área 56 de la muestra producida por mecanosíntesis.

12.9 Modelos de hojas de cálculo

CUSES5... - Excel

MICROONDAS					MECANOSINTESIS			
L	A	Eg	$(A \cdot E_g)^2$		L	Abs	Eg	$(A \cdot E_g)^2$
200	-0.084	6.2	0.27123264		207	****	5.9903382	#¡VALOR!
200.5	-0.085	6.1845387	0.276345545		206	****	6.0194175	#¡VALOR!
201	-0.075	6.1691542	0.214078859		205	****	6.0487805	#¡VALOR!
201.5	-0.06	6.1538462	0.136331361		204	****	6.0784314	#¡VALOR!
202	-0.065	6.1386139	0.159208901		203	****	6.1083744	#¡VALOR!
202.5	-0.036	6.1234568	0.048595753		202	****	6.1386139	#¡VALOR!
203	-0.012	6.1083744	0.005372962		201	****	6.1691542	#¡VALOR!
203.5	-0.009	6.0933661	0.003007458		353	0.475	3.5127479	2.784076592
204	0.009	6.0784314	0.002992734		352	0.475	3.5227273	2.799917678
204.5	0.021	6.0635697	0.016214193		351	0.475	3.5327635	2.815894352
205	0.029	6.0487805	0.030770294		350	0.475	3.5428571	2.832008163
205.5	0.042	6.0340633	0.064227098		348	0.475	3.5632184	2.864653521
206	0.046	6.0194175	0.076669846		347	0.475	3.573487	2.881188283
206.5	0.05	6.0048426	0.090145337		346	0.475	3.583815	2.897866618
207	0.054	5.9903382	0.104638185		345	0.475	3.5942029	2.914690191
207.5	0.066	5.9759036	0.155558963		344	0.475	3.6046512	2.931660695

Figura 120 Absorbancias registradas de la muestra CuSe (C) por vía microondas (MW) y la muestra Cu₂Se por mecanosíntesis (MS).

12.10 Difractograma de rayos X de la nanoestructura de Cu_2Se

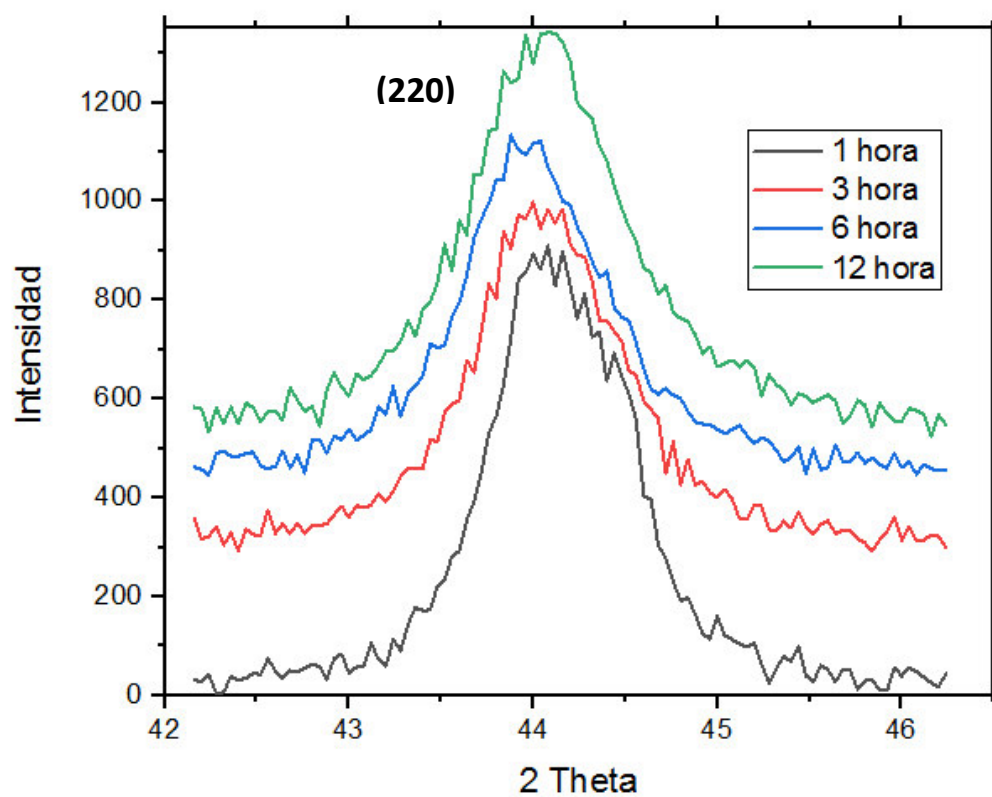


Figura 121. Difractograma de rayos X del pico (220) de la nanoestructura Cu_2Se sintetizada por mecano-síntesis.

12.11 Espectrofotómetro UV-VIS

- Fuente de luz lámpara de flash de xenón.
- Diseño óptico doble haz-detector interno de referencia.
- Ancho banda espectral 1.8 nm.
- Detector doble fotodiodos de silicio.
- Longitud de onda: 190-1100 nm.
- Exactitud 0,005 A a 1,0 A.
- Corrimiento < 0.0005 A/h.
- Pantalla grafica con retroiluminación LED. 9,7 x 7,1 cm (3,8 x 2,8 pulg).



Figura 122. Espectrómetro Genesys UV-VIS S10.

12.12 Espectrómetro de fluorescencia por rayos X en energía dispersiva

- Espectrómetro de rayos X con Analizador Multicanal Amptek.
- Mini tubo de Rayos X con Ánodo de Ag.
- Fuente de voltaje Eclipse III Amptek con rango de evaluación de 0-30 KeV y de intensidad 15 μ A.



Figura 123. Equipo de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.

12.13 Difractómetro de rayos X

- Difractómetro de rayos X D8-Focus (Bruker) operado a 40 KV, 40 mA.
- Radiación de Cu ($K\alpha$), slit receptor de 0.1 mm, slit de divergencia de 1 mm y soler de 2.5° con detector de centello.
- Rango de 10 a 70° en paso de 0.005° con un tiempo de 5 segundos por cada paso.



Figura 124. Difractómetro de rayos X para muestras de polvo cristalino Bruker.

12.14 Microscopio electrónico de barrido

- Columna SEM de emisión térmica de alto rendimiento con geometría de emisión de fuente de ánodo doble.
- Apertura objetiva fija para facilitar el funcionamiento.
- Geometría de objetivo de 45 ° con bombeo diferencial a través de la lente.
- Ancho máximo del campo horizontal: 6,5 mm a la distancia de trabajo analítica (10 mm); 24,3 mm a 65 mm.
- Tensión de aceleración: 200 V a 30 kV.
- Corriente de la sonda: hasta 2 μA , ajustable continuamente.
- Ampliación: 6 a 1000000 X.

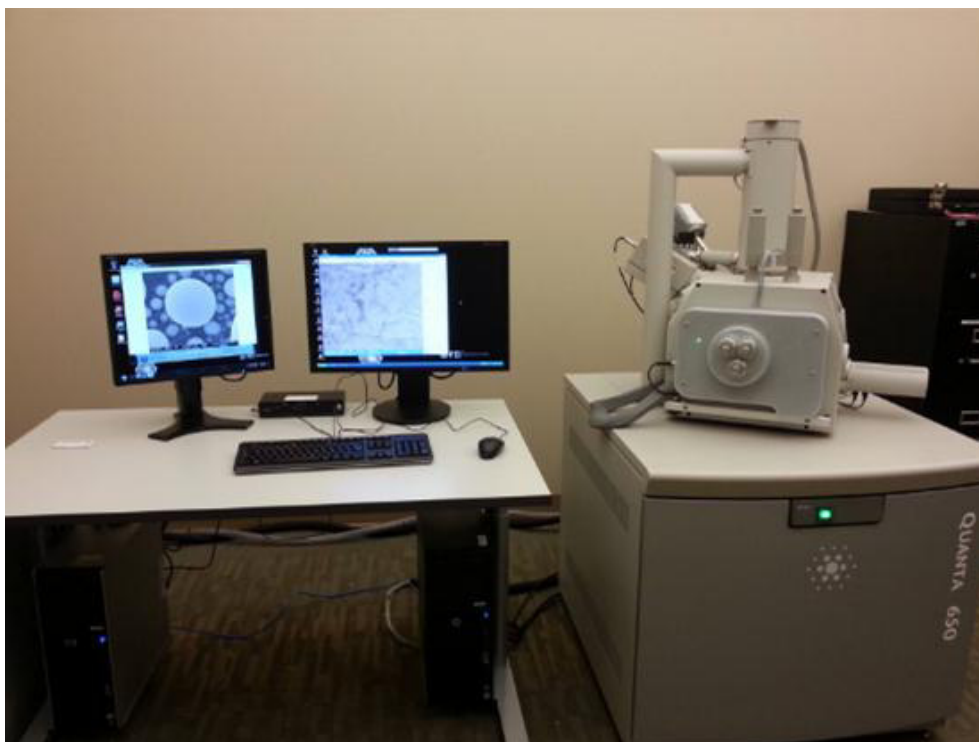


Figura 125. Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta – 650.